

ÜBER
NITROSOBENZOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

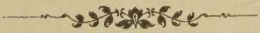
DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

HANS BÜSDORF

AUS KÖLN A. RH.



KÖLN

KÖLNER VERLAGS-ANSTALT u. DRUCKEREI A.-G.

1896.

ÜBER
NITROSOBENZOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

HANS BÜSDORF

AUS KÖLN A. RH.



KÖLN

KÖLNER VERLAGS-ANSTALT U. DRUCKEREI A.-G.

1896.

THE

ATTORNEY GENERAL

INVESTIGATION

OF THE

REVENUE

UNIVERSITY OF

THE

OF

THE

OF

THE

Dem Andenken

meines Vaters

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich ausgeführt.

Auch an dieser Stelle versichere ich Herrn Professor Dr. Eugen Bamberger, auf dessen Anregung hin diese Untersuchung entstand, meines bleibenden Dankes für die lebenswürdige, stets bereite Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit zu teil werden liess.

Zürich, im März 1896.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Während der Eintritt des Salpetersäurerestes an die Stelle eines mit einem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatoms eine sehr häufig beobachtete Erscheinung bildet, gelang die Knüpfung des einwertigen Restes der salpetrigen Säure direkt an ein Kohlenstoffatom bisher nur in wenigen Fällen.

Solche Verbindungen mit dem Atomkomplexe $\text{C}-\text{NO}$, der im Folgenden stets unter „wahrer Nitrosogruppe“ verstanden sein soll, finden sich in der aliphatischen Reihe bei den sogenannten Pseudonitrolen, Körpern, die von *Victor Meyer*¹⁾ im Jahre 1875 aufgefunden und als Nitro-Nitrosokörper mit der Gruppierung



betrachtet wurden. Später glaubt zwar derselbe Autor für die Pseudonitrole die Formulierung $=\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{N}\equiv\text{O}_2$ vorziehen zu müssen „im Hinblick auf zahlreiche Erfahrungen, welche die Existenzfähigkeit von Verbindungen mit an Kohlenstoff gebundener Nitrosogruppe überhaupt zweifelhaft machen“²⁾. *Scholl* und *Born*³⁾ kehren jedoch wieder zur ersten, eine wahre Nitrosogruppe haltenden Formel zurück, hauptsächlich weil in dem mittlerweile entdeckten Nitrosobenzol ein Körper mit wahrer, an C gebundener Nitrosogruppe gefunden war, der auch in seinem physikalischen Verhalten grosse Ähnlichkeit mit den Pseudonitrolen zeigte. Auf die wenigen Pseudonitrole bleibt in der Fettreihe auch das Vorkommen der wahren Nitrosogruppe

1) *Annalen der Chemie* 75, 120; 180, 136.

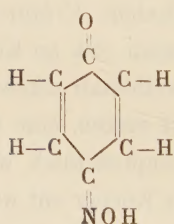
2) *V. Meyer und Jacobsen, Lehrbuch der org. Chemie I*, 259.

3) *G. Born Dissertation Zürich 1895 Seite 7.*

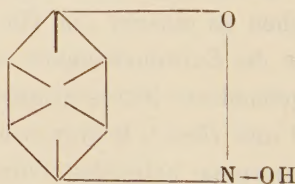
beschränkt, denn die in der älteren Litteratur als Nitrosoverbindungen benannten Körper wie z. B. Nitrosobarbitursäure, Nitrosoacetessigester und viele andere wurden später als Isodinitrosoverbindungen mit der Gruppierung $=C=NOH$ gekennzeichnet. Auch ist bei dem von *V. Meyer* und *Constam* dargestellten Nitrosoazoäthan, auch Äthyl-azaurolsäure genannt, die Anwesenheit wahrer Nitrosogruppen nicht erwiesen¹⁾.

Wendet man sich zur Benzolreihe, so existieren dort zwar eine ganze Reihe sogenannter Nitrosoverbindungen, die meist seit der Mitte der Vierziger Jahre durch die grundlegenden Arbeiten von *Baeyer*, *Caro* etc. bekannt wurden. Zu dieser Klasse gehören die Nitrosophenole und die Nitrosoverbindungen der Amine.

Während man früher bei diesen Körpern den Rest der salpetrigen Säure als einwertigen Substituenten eines im Benzolkern stehenden Wasserstoffatoms betrachtete, ist man jetzt geneigt, hauptsächlich auf Grund der Arbeiten von *Fischer* und *Hepp*²⁾ und *Goldschmidt*³⁾ diese Verbindungen als Chinonabkömmlinge zu betrachten und dementsprechend das Nitrosophenol so zu formulieren:



respektive:



d. h. das Nitrosophenol als Chinonmonoxim zu betrachten.

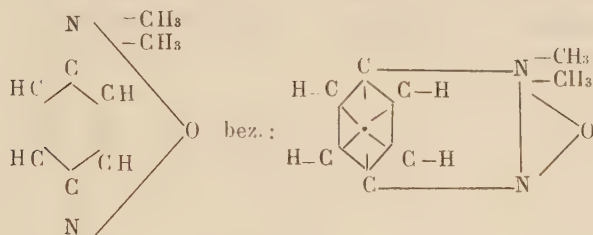
Im Anschluss an diese Auffassung der Nitrosophenole als Monoxime der Chinone folgte dann auch die Wandlung in den

¹⁾ *V. Meyer* und *Constam*, *Annalen* 214, 330.

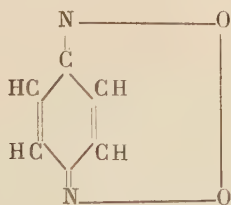
²⁾ *Fischer* und *Hepp* *B. d. D. Ch. G.* 20, 1252.

³⁾ *Goldschmidt* *B.* 17, 801.

Ansichten über die Konstitution der Nitrosoderivate der Amine. Obigem Konstitutionsbilde entsprechend ergibt sich dann z. B. für das Nitrosodimethylanilin diese Gruppierung.



Ähnlichen Konstitutionsverhältnissen begegnet man bei den aromatischen Dinitrosokohlenwasserstoffen, z. B. bei dem von *Nietzki* und *Kehrmann* dargestellten Paradinitrosobenzol¹⁾ und dem von *Mehne* erhaltenen Paradinitrosotoluol²⁾. Diese Dinitrosoverbindungen enthalten ebenfalls keine wahren Nitrosogruppen, sondern sind nach den Arbeiten *Nietzki*s und *Gutermans*³⁾ als Abkömmlinge des Chinons aufzufassen, da sie aus Chinondioximen durch Oxydation mit alkalischem Ferricyankali entstehen und wahrscheinlich so zu formulieren sind⁴⁾:



Es ist also in der aromatischen Reihe, abgesehen vom Nitrosobenzol und seinen Homologen, kein Körper mit wahrer

¹⁾ Ber. d. D. Ch. G. 20, 615.

²⁾ Ber. 21, 729.

³⁾ Ber. 21, 432.

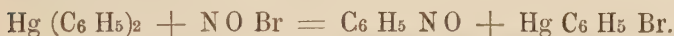
⁴⁾ *Nölting* und *Cohn* Cöthener Ch. Zeitung 18,1095 (1894).

Nitrosogruppe bekannt, d. h. es existiert zur Zeit sonst keine Verbindung, die den Rest der salpetrigen Säure einwertig an ein kernständiges Kohlenstoffatom gebunden enthielte.

Vorliegende Arbeit nun soll einiges zur Charakteristik eines wahren Nitrosokörpers, — des Nitrosobenzols — beizutragen versuchen.

Theoretisches.

Die erste Kenntnis des Nitrosobenzols verdankt man *v. Baeyer*; derselbe erhielt 1874 ¹⁾ durch Einwirkung von Nitrosylbromid oder Chlorid auf Diphenylquecksilber in Benzollösung eine grüne Flüssigkeit, die eine Lösung des Nitrosobenzols darstellte. Für den Vorgang giebt derselbe Autor die Bildungsgleichung:



Eine Isolierung des neuen Körpers in festem Zustande gelang nicht, dagegen beobachtete *v. Baeyer* an seinem Reaktionsprodukte die Fähigkeit, sich mit Anilin in essigsaurer Lösung zu Azobenzol zu kondensieren und mit nascierendem Wasserstoff in das entsprechende primäre Amin, das Anilin, überzugehen, Eigenschaften, die ihm die Identität des neuen Körpers mit dem gesuchten Nitrosobenzol beweisen.

Später erhielt *Aronheim* ²⁾ dasselbe Produkt bei der Behandlung von Zinndiphenyldichlorid mit Natriumnitrit entsprechend der Umsetzung:



Auch *Aronheim* begnügte sich mit einer ätherischen Lösung des Nitrosobenzols.

¹⁾ Ber. d. D. Ch. G. 7, 1638.

²⁾ Ber. d. D. Ch. G. 74, 51.

Bamberger und *Storch* ¹⁾ stiessen 1863 auf das Nitrosobenzol bei den Darstellungs-Versuchen der Diazobenzolsäure aus Diazobenzolchlorid mittelst Ferricyankalium.

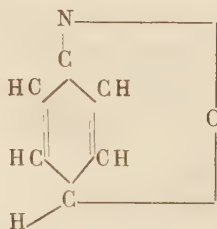
In Gemeinschaft mit *Berlè* ²⁾ fand derselbe Forscher dann späterhin, dass auch beim Erhitzen von Azoxybenzol in geringer Menge der Nitrosokohlenwasserstoff sich bildet und dass beim Eintragen einer Diazobenzolperbromidlösung in Natronlauge ebenfalls Nitrosobenzol entsteht ³⁾.

Die Ausbeuten bei all den obigen Verfahren sind jedoch so gering, dass diese Gewinnungsmethoden nur noch als interessante Bildungsweisen in Betracht kommen, eine Darstellung in grösseren Mengen jedoch nicht gestatten.

Erst die Entdeckung des Phenylhydroxylamins durch *Bamberger* ⁴⁾ und *Wohl* ⁵⁾ ermöglichte auch eine einfachere Gewinnung des langerstrebten Nitrosobenzols, indem erstgenannter Autor durch geeignete Oxydation das Alphenylhydroxylamin fast quantitativ in Nitrosobenzol umwandelte, eine Methode, die die Fabrikation beliebig grosser Mengen des Nitrosokohlenwasserstoffes gestattet.

Aus den oben citierten Bildungsweisen geht hervor, dass die schon von *Baeyer* aufgestellte Formel für das Nitrosobenzol sämtlichen Bildungsarten entspricht.

V. Meyer und *Jakobsen* ⁶⁾ ziehen noch als vielleicht möglich neben der *Baeyer'schen* Formel diese Formel in Betracht:



¹⁾ Ber. d. D. Ch. G. 26. 472, 484.

²⁾ Ber. 27, 1182.

³⁾ Ber. 27, 1273.

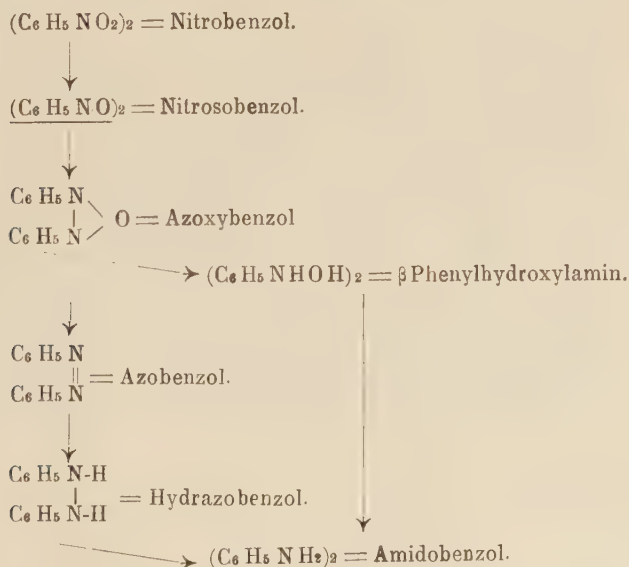
⁴⁾ Ber. d. D. Ch. G. 27, 1347 u. 1548.

⁵⁾ Ber. 27, 1433.

⁶⁾ Lehrbuch d. organ. Chemie II Seite 43.

wonach das Nitrosobenzol, wie die in der Einleitung erwähnten Dinitrosokohlenwasserstoffe als Derivat eines Dihydrobenzols aufgefasst werden könnte. In Anbetracht der Bildungsweisen des Nitrosobenzols aus Phenylhydroxylamin und in Berücksichtigung der später zu erörternden Umlagerungen sei jedoch schon hier bemerkt, dass sich alle Reaktionen dieses Körpers bisher mit der wahren Nitrosoformel erklären lassen, eine Andeutung für eine Reaktion des Nitrosobenzols im Sinne der Chinonformel bisher jedoch nicht gefunden wurde.

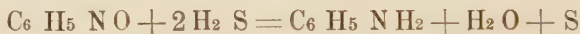
Mit der *Bamberger'schen* Entdeckung des Nitrosobenzols und des β Phenylhydroxylamins ist die Reihe der bekannten Reduktionsprodukte der aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe noch um zwei Glieder vermehrt worden. Die genetischen Beziehungen der einzelnen Reduktionsstufen des Nitrobenzols zeigt folgendes Schema:



Aus dieser Übersicht erhellt, dass das Nitrosobenzol einerseits Reduktionsprodukt des Nitrokohlenwasserstoffes und andererseits Oxydationsprodukt des β Phenylhydroxylamins und des Azoxy-

benzols ist. Dieser Zwischenstellung entspricht auch sein chemisches Verhalten als Oxydationsmittel und seine öfters beobachteten Reduktions-Eigenschaften. Zum Beweise seiner Reduktionskraft sei sein Verhalten gegen alkalische Permanganatlösung erwähnt, durch die der Nitrosokörper in den Nitrokohlenwasserstoff verwandelt wird. Ebenso wird Fehling'sche Lösung von Nitrosobenzol leicht reduziert.

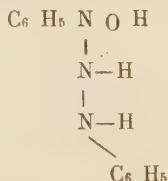
Entschieden stärker sind jedoch seine Oxydationseigenschaften. Leitet man in eine alkoholische oder ätherische Nitrosobenzollösung Schwefelwasserstoff ein, so fällt Schwefel aus und die alkoholische Flüssigkeit enthält als Reduktionsprodukt Anilin. Der Vorgang entspricht der Gleichung:



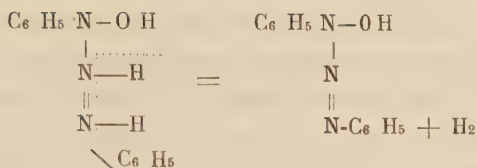
Seine Oxydationswirkung äussert das Nitrosobenzol auch organischen Basen gegenüber. Lässt man bei guter Kühlung auf eine alkoholische Nitrosolösung eine spirituöse Phenylhydrazinlösung wirken, so tritt auch hier die Oxydationswirkung des Nitrosokörpers zu Tage. Es resultiert eine Diazo-oxyamidoverbindung, ein Diazoamidobenzol, dessen Amidowasserstoff durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist.

Zur Erklärung dieses Vorganges kann man die Bildung eines aldolhaltigen Zwischenproduktes annehmen, eine Annahme, die im Hinblick auf die bei anderen Gelegenheiten gezeigte Eigenschaft des Nitrosobenzols aldehydartig zu wirken, nicht ganz ungerechtfertigt erscheint. Der Vorgang wäre dann folgender:

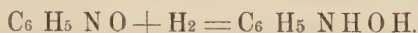
$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{NO} + \text{C}_6 \text{H}_5 \text{NHNH}_2$ giebt durch Anlagerung:



Nimmt man dann den Austritt von 2 Wasserstoffatomen an, so ergibt sich das Endprodukt:

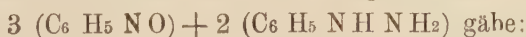


Diese austretenden Wasserstoffatome dienen dann weiter zur Reduktion eines zweiten Nitrosobenzolmoleküls, denn

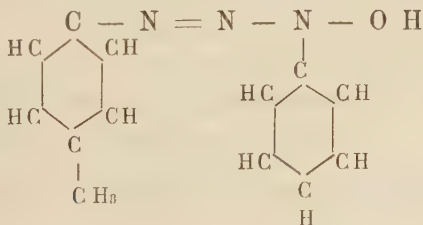


Man erhält also bei der Einwirkung von Nitrosoalphylen auf aromatische Hydrazine stets neben dem Diazooxyamidokörper noch das Reduktionsprodukt des thätigen Nitrosoalphyls das betreffende Hydroxylamin als sekundäres Reaktionsprodukt.

Das hypothetische aldolartige Zwischenprodukt bei diesem Vorgang zu fassen, war trotz verschiedener Versuche in dieser Richtung nicht möglich, doch zeigte sich, dass bei der Anwendung zweier Moleküle Nitrosobenzol auf ein Hydrazinmolekül, wie es der oben angegebenen Bildungsweise entspricht, auch die besten Ausbeuten zu erhalten sind. Die Reduktion des Nitrosokörpers geht bei diesem Prozess nur bis zum Alphenhydroxylamin, eine Anilinbildung konnte selbst dann nicht herbeigeführt werden, als man 3 Nitrosomoleküle auf 2 Hydrazinmoleküle wirken liess, obwohl dann theoretisch eine Reduktion bis zum Anilin wohl möglich wäre, denn



In derselben Weise bildet sich aus Nitrosobenzol und β Tolyldiazooxyamidobenzol von der Struktur:



natürlich auch hier neben Phenylhydroxylamin. Die auf diese Weise erhaltenen Diazoxyamidokörper sind gut krystallisierbare Produkte von hellgelblicher Farbe, in Alkalien löslich. Sie kuppeln α Naphthylamin in Eisessig unter Bildung eines roten Farbstoffes.

Körper derselben Konstitution erhielten *Bamberger* und *Blaskopf*¹⁾ durch Einwirkung von Diazochloriden auf Alkylhydroxylamine. Die nach dieser Methode dargestellten Körper erwiesen sich als vollkommen identisch mit den aus Hydrazinen und Nitrosokohlenwasserstoffen erhaltenen.

Die Diazoxyamidokörper zeigen nun interessante Isomeriefälle. Wählt man nämlich als Komponenten Körper mit ungleichen Radikalen, so müssen eventuell stellungsisomere Produkte darstellbar sein in dem Sinne, dass aus Nitrosobenzol und Tolyldiazotin ein anderes Produkt entsteht als bei der Wechselwirkung von Nitrosotoluol mit Phenylhydrazin; denn:

$R - NHNH_2 + R'NO$ giebt $RN = NNOHR'$ dagegen

$R' - NHNH_2 + RNO$ giebt $R'N = NNOHR$

dabei bezeichnet R und R' irgend einen Alkylrest.

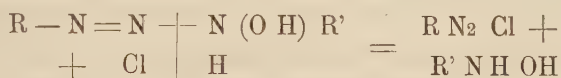
Thatsächlich entsteht auch aus Nitrosotoluol und Phenylhydrazin ein Phenyl-diazoxyamidotoluol, dagegen aus Nitrosobenzol und β Tolyldiazotin das isomere β Tolyldiazoxyamidobenzol.

Als Nebenprodukt entsteht im ersteren Falle pTolylhydroxylamin, im letzteren Phenylhydroxylamin.

Diese Isomeren sind nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch scharf untereinander verschieden. Sie lassen sich entsprechend den Diazoamidverbindungen, durch verdünnte Säuren aufspalten, indem die Diazoxyamidverbindung zerfällt in die Diazoverbindung resp. weiter in das zugehörige Phenol und in das Alkylhydroxylamin, resp. dessen Zerstellungsprodukte. So liefert denn Phenyl-diazoxyamidotoluol

¹⁾ Laut gefl. Privatmitteilung; vergl. auch die Dissertation des letzteren Herrn: Basel 1896.

bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Phenol und Toluhydrochinon¹⁾, herrührend aus dem intermediär gebildeten Diazobenzolsulfat und dem p Tolyhydroxylamin; das isomere Tolyldiazooxyamidobenzol aber einerseits p Kresol und andererseits p Amidophenol. Die Aufspaltung geht also allgemein im Sinne dieser Formel vor sich:



Das Auftreten von Isomerieen bei den Diazoxyamidokörpern beweist wiederum den häufig beobachteten, festigenden Einfluss einer Hydroxylgruppe auf die Stabilität eines Moleküls. Während man bei den Diazoamidoverbindungen keine Isomerieerscheinungen verzeichnen kann, sondern ihr oscillierender Amid-Wasserstoff nur eine virtuelle Tautomerie²⁾ bedingt, ändern sich die Existenzmöglichkeiten für wirkliche Isomerieen mit dem Eintritt einer festigenden Hydroxylgruppe an Stelle des labilen Wasserstoffatoms.

Dass man bei dem einfachsten Repräsentanten der Diazoxyamidokörper keine Isomerieerscheinungen findet, folgert aus dem symmetrischen Bau seines Moleküls.

Bei der oben beschriebenen Synthese von Diazoxyamidoverbindungen treten aus einem Hydrazinmolekül zwei Wasserstoffatome aus, und zwar, wie ein Blick auf die Bildungs- gleichungen zeigt, je ein am α und ein am β Stickstoff sitzendes Wasserstoffatom. Lässt man nun auf ein unsymmetrisch substituiertes Hydrazin beispielsweise auf α Methylphenylhydrazin Nitrosobenzol einwirken, so ist jetzt ein analoger Verlauf wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosobenzol nicht

¹⁾ Toluhydrochinon entsteht wie *Bamberger B.* 28, 247 nachweist, als Hauptprodukt bei der Zersetzung von p Tolyhydroxylamin mit conc. $\text{H}_2 \text{SO}_4$.

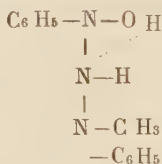
²⁾ v. *Pechmann B.* 28, 878, 28, 2363.

Meldola und Streatfeild Chem. Soc. Journ. 51, 102, 434; 53, 664; 55, 412; 57, 785.

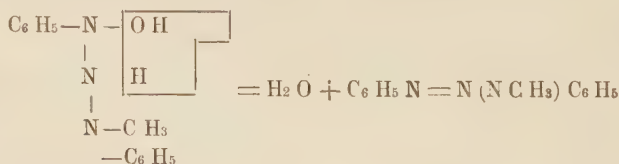
möglich, denn die α substituierten Hydrazine enthalten nur noch zwei an demselben β Stickstoffe sitzende Wasserstoffatome.

Nun erhält man aber aus Nitrosobenzol und unsymmetrischem Methylphenylhydrazin bei Anwendung ähnlicher Versuchsbedingungen wie bei der Diazoamidooxybenzolsynthese ebenfalls ein hellgelbes, krystallisierendes Produkt, dem nach Analyse und Molekulargewicht die Formel $C_{13} H_{13} N_3 O$ zuzusprechen ist.

Schon dieses Analysenergebnis zeigt, dass der neue Körper jedenfalls kein Methyldiazoamidobenzol ist, wie man vielleicht erwarten könnte, wenn man, analog wie bei der Bildung von Diazoxyamidobenzol zuerst ein Zusammentreten von $C_6 H_5 NO$ und $C_6 H_5 CH_3 N-NH_2$ zum hypothetischen



annimmt, welches dann durch Wasseraustritt in Methyldiazoamidobenzol übergehen könnte, entsprechend:

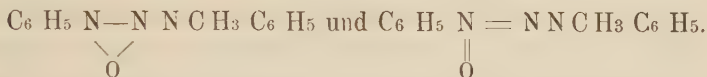


Ein methyliertes Diazoamidobenzol muss sich aber in seinen chemischen Eigenschaften enge an das Verhalten des Diazoamidobenzols anlehnen, vor allem in essigsaurer Lösung α Naphthol kuppeln und durch Säuren aufspaltbar sein¹⁾; das aus unsymmetrischem Methylphenylhydrazin dargestellte Produkt

¹⁾ *Friswell, Greene* B. 19, 2035 und *Nölting, Binder* B. 20, 2017 erhielten auf anderem Wege ein methyliertes Diazoamidobenzol, und zwar in Form eines gelben Öles, welches zwar nicht weiter gereinigt oder krystallisiert werden konnte, aber durch Aufspaltung sicher identifiziert wurde. Ihr Produkt verhält sich gegen α Naphthol, wie zu erwarten, genau wie Diazoamidobenzol d. h. kuppelt deutlich.

ist aber selbst bei längerem Kochen mit Mineralsäuren nicht aufspaltbar, noch zeigt es irgend welches Kuppelvermögen.

Für die Konstitution des Einwirkungsproduktes von Nitrosobenzol auf α Methylphenylhydrazin, welches ja auch der Analyse nach ein Sauerstoff mehr als das Methyl diazoamidobenzol enthält, scheinen vor allem folgende Formeln in Betracht zu kommen:



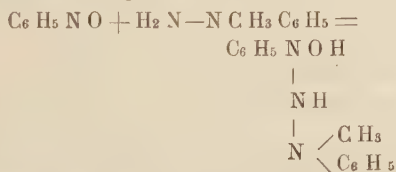
Der Körper wäre demnach entweder als ein Methylanilido-phenyldiimidooxyd anzusehen, indem man den ihm zu Grunde liegenden Typus $\text{HN}-\text{NH}$



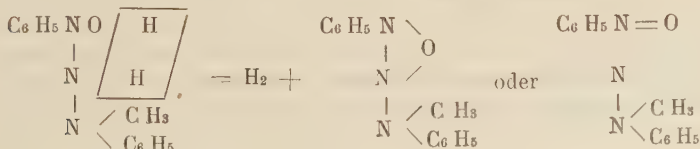
als Diimidooxyd bezeichnet, oder man könnte ihn als Methylphenylbenzoldiazoamidooxyd bezeichnen. Letztere Bezeichnung lässt überdies auch die Bindungsfrage des Sauerstoffatoms offen, die zur Zeit noch nicht zu entscheiden ist, und passt für beide Formeln.

Die Art der Einwirkung von α Methylphenylhydrazin auf Nitrosobenzol wäre dann folgende:

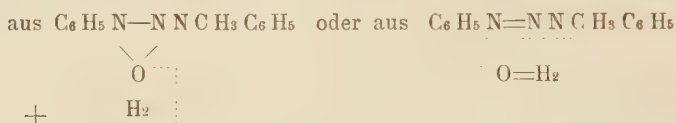
1 Nitrosobenzol und 1 α Methylphenylhydrazin treten genau, wie bei der Bildung des Diazoamidooxydbenzols angenommen, zuerst aldolartig zusammen:



Weiterhin treten dann aus diesem Zwischenprodukt wieder zwei Wasserstoffatome aus.

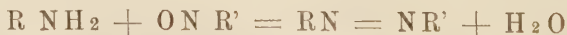


Für die Auffassung dieses Produktes als Diazoamidooxyd spricht auch folgende Beobachtung. Der Körper kuppelt in Eisessiglösung, wie beschrieben, nicht; giebt man aber zu dieser Eisessiglösung eine Spur Zinkstaub, so zeigt nach kurzer Zeit die Flüssigkeit Kuppelfähigkeit gegen α Naphthol. Es bildet sich also offenbar durch Reduktion mittels Zinkstaub und Säure aus dem nicht kuppelnden Produkte eine farbstoffbildende Verbindung. Betrachtet man obigen Körper als Diazoamidooxyd, so erklärt sich diese Beobachtung ungezwungen, indem nach Wegnahme des Sauerstoffes das Reduktionsprodukt den Charakter als Diazoamidoverbindung bekommt;



wird also $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \text{---} \text{N} \text{N} \text{C} \text{H}_3 \text{C}_6\text{H}_5$ das ist Methyl-diazoamidobenzol¹⁾.

Während also das Nitrosobenzol mit Hydrazinen Oxydationseigenschaften entwickelt, neigt es, mit primären Aminen zusammengebracht, zur Kondensation. Lässt man auf primäre Amine in Eisessiglösung Nitrosobenzol einwirken, und zwar auf je eine Amidogruppe ein Nitrosomolekül, so erhält man einen Azokörper, denn:



Die Reaktion geht bei einigen Aminen sofort und in der Kälte vor sich, andere bedürfen zur Kondensation kürzeres oder längeres Erwärmen, wieder andere Amine reagieren über-

¹⁾ Die Untersuchung über die Diazoamidooxyde setzten *Bamberger* und *Stiegelmann* fort, und ergaben ihre Forschungen die Bestätigung obiger Annahme über die Konstitution dieser Körper. Eine Entscheidung über die Bindungsweise des Sauerstoffatoms in diesen Verbindungen glauben genannte Autoren noch nicht geben zu können. (Laut Privatmitteilungen vergl. auch Dissertation des letzteren Herrn. Basel 96.)

haupt nicht in dieser Richtung. Die Ausbeuten sind meist gute, jedoch hängen dieselben, ebenso wie die verschiedene Bildungsdauer der betreffenden Azokörper, anscheinend von der Art der einzelnen Radikale ab. Einfache und einmal im Kern halogenisierte Amine reagieren meist prompt, dagegen wurde aus einem dihalogenisierten Amine, dem gewöhnlichen Dibromanilin trotz 24 stündigen Erhitzens nur eine ganz minimale Ausbeute des entsprechenden Dibromazobenzols erzielt. Es liess sich sogar bei diesem Versuche das Dibromanilin grösstenteils zurückgewinnen. Tribromanilin mit Nitrosobenzol zusammengebracht, gab gar kein Azoprodukt. Die Azokörper, die aus halogenisiertem Amidobenzol entstanden, sind ebenso wie der des Benzidins durch prächtige Krystallform ausgezeichnet, die Azokörper der verschiedenen Amidotrimethylbenzole konnten ebenso wie der des Orthoanisidins bisher nur als Öle und in nicht reinem Zustande erhalten werden.

Die Kondensation von Aminen mit Nitrosobenzol scheint eine häufig — nicht immer anwendbare — Methode zur leichten Darstellung von unsymmetrischen Azokörpern zu sein, die man bisher nach den früheren Methoden teilweise gar nicht oder nur mit ziemlichen Schwierigkeiten erreichen konnte ¹⁾.

Schon bei der Bildung der Diazoxyamidokörper wurde bei der Annahme eines intermediären adolartigen Zwischenproduktes auf die aldehydartigen Eigenschaften des Nitrosobenzols gedeutet. Denselben Aldehydcharakter bekundet der Nitrosokohlenwasserstoff in seinem Verhalten gegenüber anorganischen Basen.

¹⁾ Zur Darstellung unsymmetrischer Azoverbindungen kamen bisher hauptsächlich zwei Verfahren in Betracht; bei dem einen eliminiert man aus einer Amidazoverbindung mittelst der Diazoreaktion die Amidogruppe, vergl. *Schultz* B. 17, 466, 470; *Zinke und Jaenke* B. 21, 450. *Bad-Soda und Anilinfabriken* D. R.-Pat. Nr. 54599; vergl. auch *Friedländer*, Fortschritte etc. 1887, 1890 Seite 434, bei dem zweiten von *Sandmeyer* herrührenden Verfahren wird Amin und Nitroverbindung mit Ätzkali auf 200° erhitzt. *Meyer, Jakobsen* Lehrbuch d. Chemie II Seite 254. Beide Verfahren geben wenig gute Ausbeute und sind ziemlich umständlich.

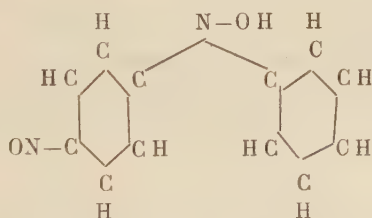
Nitrosobenzol mit wässriger Natronlauge erwärmt, giebt neben Spuren von Carbylamin und Harz zwei Produkte: Nitrobenzol als Oxydationsprodukt des Nitrosokohlenwasserstoffes und Azoxybenzol als seine Reduktionsstufe, ein Vorgang, der lebhaft erinnert an die Bildung von Benzylalkohol und Benzoesäure aus Benzaldehyd bei Gegenwart von Lauge. Derselbe Effekt wie mit verdünnter Natronlauge lässt sich auch schon durch Wasser erreichen, wenn man das Nitrosobenzol mehrere Stunden lang mit Wasser im Einschmelzrohr auf 100 Grad erhitzt. Lässt man auf Nitrosobenzol jedoch alkoholisches Natron wirken, so kann bei den stark reducirenden Eigenschaften des alkoholischen Natrons kein Oxydationsprodukt sich bilden, es entsteht nur die Reduktionsstufe des Nitrosobenzols, Azoxybenzol. Diese Bildung des Azoxybenzols aus Nitrosobenzol durch Einwirkung alkoholischen Alkalis ähnelt der Bildung der Pinakone aus zwei Keton-Molekülen, denn hier wie dort treten zwei Ketone resp. aldehydartige Komplexe bei ihrer Reduktion zu einem neuen Doppelmolekül zusammen.

Die bisher beobachtete Eigenschaft des Nitrosobenzols, Aldehydeigenschaften zu entwickeln, legte den Gedanken nahe, seine Kondensationsfähigkeit auch gegenüber Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zu erproben, also mit ihm als Aldehyd, eine der Perkin'schen Zimmtsäuresynthese analoge Säuresynthese zu versuchen. Es gelang nun auch in der That durch Erhitzen von Nitrosobenzol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine krystallisierende Substanz von entschieden saurem Charakter zu gewinnen, die sich in Ammoniak löslich zeigt. Der geringen Ausbeute wegen konnte der Versuch jedoch bisher nicht vollständig durchgeführt werden, doch soll die Untersuchung hierüber fortgeführt werden. Einen weiteren Beweis für die Aldehyd-Eigenschaften des Nitrosobenzols liefert sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Fein gepulvertes Nitrosobenzol, in konzentrierte reine Schwefelsäure eingetragen, löst sich darin mit tiefdunkelroter Farbe klar auf. Die Lösung in Eiswasser

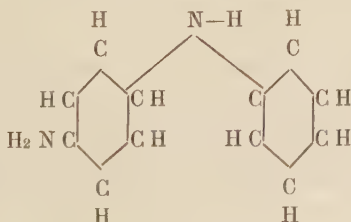
gegossen, lässt hell braungelbe Flocken fallen, die aus Alkohol krystallisiert, messinggelbe Blättchen darstellen. Das neue Produkt zeigt dieselbe procentische Zusammensetzung, wie Nitrosobenzol, jedoch seine doppelte Molekulargrösse, entspricht also der Zusammensetzung $C_{12} H_{10} N_2 O_2$.

Die leichte Löslichkeit des Körpers in wässrigen Alkalien deutet auf eine Hydroxylgruppe, die auch durch Eintritt eines Essigsäurerestes in das erhaltene Produkt bewiesen wurde. Merkwürdigerweise gelingt die Einführung des Benzoylrestes oder die Esterifizierung mittelst Jodalkyl bei diesem Körper nicht, die Reaktionsprodukte waren stets verschmiert. Aufklärung über den interessanten Körper brachte erst seine Reduktion.

Reduziert man das gelbe Produkt mit Zink und Wasser, so resultiert als einziges Reduktionsprodukt p Amidodiphenylamin. Das Umlagerungsprodukt des Nitrosobenzols muss nun in Anbetracht seiner procentischen Zusammensetzung, seiner Molekulargrösse und seines sonstigen chemischen Verhaltens als ein Paramonitrosodiphenylhydroxylamin angesprochen werden und diese Konstitution zeigen:

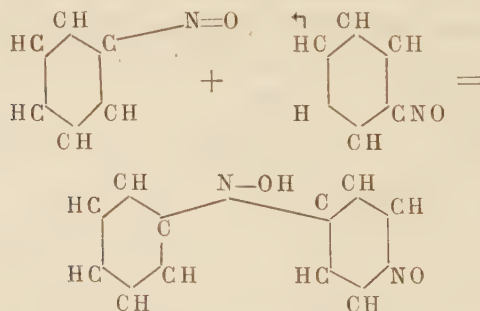
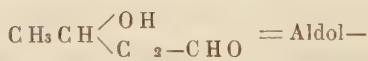
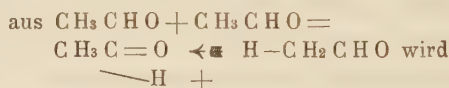


Ein Körper dieser Atomgruppierung wird natürlich durch Reduktion leicht in p Amidodiphenylamin übergehen, wie ein Blick auf die Konstitution dieses Körpers zeigt:



Dass im Mononitrosodiphenylhydroxylamin die Nitrosogruppe zum Hydroxylaminstickstoff in Parabindung vorhanden ist, beweist auch, dass ein in Parastellung substituierter Nitrosokohlenwasserstoff, beispielsweise das p Nitrosotoluol mit conc. Schwefelsäure die analoge Umwandlung nicht zeigt, eben weil hier der Eintritt der Methylgruppe eine Parastellung des Hydroxylaminstickstoffes zum Nitrosoest unmöglich macht¹⁾.

Die Umlagerung des Nitrosobenzols in Paramononitrosodiphenylhydroxylamin lässt sich zwanglos mit einer Aldolcondensation vergleichen. Denn wie aus Aldehyd + Aldehyd Aldol wird:



Die Nitrosogruppe in obigem Körper zur Nitrogruppe zu oxydiren, also ein p. Mononitrodiphenylhydroxylamin zu erreichen, gelang nicht, trotz der Anwendung verschieden-

¹⁾ Wie ich einer Privatmitteilung entnehme, hat inzwischen *Bamberger* bei analogen Umlagerungsversuchen der p Bromnitrosobenzols mit conc. Schwefelsäure neben einem bromreichen Produkt von nicht sicher gekennzeichnete Konstitution ein p Brom p Nitrosodiphenylhydroxylamin isoliert. Diese Umlagerung kann als ein indirekter neuer Beweis für die Konstitution des Paramononitrosodiphenylhydroxylamins angesehen werden, denn bei der Umlagerung des p Bromnitrosobenzols wird um den analogen Prozess wie bei der des Nitrosobenzols zu

artigster Oxydationsmittel, wie Kalipermanganat, Dichromat, Chromsäure, Ferricyankalium, Salpetersäure, Eisenchlorid. Mit allen diesen tritt der Körper in Reaktion, jedoch sind die Endprodukte auch hier stets verschmiert. Auch konnte durch Einwirkung gasförmiger, salpetriger Säure auf in Äther aufgeschwemmtes Mononitrosodiphenylhydroxylamin — eine Methode, die von *Benedikt* und *Weselsky* ¹⁾ zur Verwandlung von Nitrosoresorcin und ähnlichen Verbindungen in die zugehörigen Nitroverbindungen mit Erfolg angewendet wurde — kein Nitroprodukt erhalten werden²⁾. Man gelangte zwar zu einem orangefarbenen Körper, allein der Schmelzpunkt dieser Substanz variierte von Krystallisation zu Krystallisation, und seine Elementaranalyse giebt keine anwendbaren Werte.

Vielleicht findet bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Nitrosodiphenylhydroxylamin eine gleichzeitige Nitrierung statt, so dass das Endprodukt kein Einheitliches, sondern ein Gemenge verschieden weit nitrierter Diphenylhydroxylamine darstellt.

Ebensowenig wie die Oxydation des Nitrosodiphenylhydroxylamins gelang die Darstellung von Alkali und Metallsalzen. Mit Silbernitrat scheint sich zwar ein Silbersalz zu bilden, doch zersetzt sich dasselbe fast im Moment des Entstehens. Ein Bleisalz konnte zwar abgeschieden werden, doch

ermöglichen, ein hinderndes Bromatom eliminiert, und an der nun frei werdenden Parastellung tritt die Bindung mit dem Stickstoff ein. Es resultiert als ein p Monobrom p nitrosodiphenylhydroxylamin. Dagegen giebt Orthobromnitrosobenzol, wie zu erwarten, ein Dibromnitrosodiphenylhydroxylamin bei der gleichen Umlagerung, und zwar glatt und ohne Nebenprodukte.

¹⁾ Monatshefte für Chemie B. 2, 324.

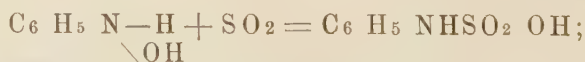
²⁾ Dagegen gelang es, wie ich einer Privatmitteilung entnehmen darf, später *Bamberger* und *Sand*, durch Einwirkung von NO auf das Nitrosodiphenylhydroxylamin eine entsprechende Diazoniumverbindung zu erhalten, ein direkter Beweis für das Vorhandensein einer Nitrosogruppe und ein Analogon zu der Bildung von Diazoniumnitrat aus $C_6H_5NO + NO$, die ebenfalls zuerst von *Bamberger* beobachtet wurde.

tritt auch hier, wenn auch langsamer, allmähliche Zersetzung ein. Versuche, das Mononitrosodiphenylhydroxylamin mit Salzsäure und schwefliger Säure in Reaktion zu bringen, waren ebenfalls erfolglos, man erhielt den grössten Teil des Ausgangsproduktes unverändert zurück, während ein kleinerer verschmierte. Die Reaktionsfähigkeit des Nitrosodiphenylhydroxylamins scheint, wie aus obigem hervorgeht, ziemlich gering zu sein, was eigentlich nicht auffallend ist, wenn man bedenkt, dass die labilen Wasserstoffatome, die doch die Umwandlungsfähigkeit der Hydroxylamine bedingen, hier durch stabile Phenylgruppen vollständig substituiert sind.

Während so das Nitrosobenzol mit Schwefelsäure die eigentümliche Erscheinung einer Aldolkondensation zeigt, reagiert derselbe Körper mit anderen Mineralsäuren in völlig anderem Sinne.

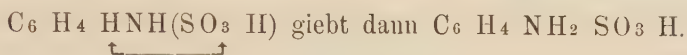
Wässerige, gesättigte, schweflige Säure mit Nitrosobenzol einige Zeit im Druckrohr auf 100° erhitzt, bewirkt die Bildung von Nitrobenzol, Azoxybenzol, Anilin und Sulfanilsäure. Die Bildung dieser vier Produkte lässt sich vielleicht so deuten, dass die beiden ersten, denen wir auch bei der Zersetzung des Nitrosobenzols mit Wasser begegnen, als das Produkt der spezifischen Wasserwirkung aufzufassen sind, während die Entstehung der Sulfanilsäure durch Umlagerung einer sich intermediär bildenden Phenylsulfaminsäure erklärt werden könnte. Man muss dann annehmen, dass die schweflige Säure ein Teil des Nitrosobenzols zuerst zu Phenylhydroxylamin reduziert und dass dann weiter durch Einwirkung von schwefliger Säure das Alphyldhydrorylamin sich in die Sulfaminsäure verwandelt¹⁾.

$$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{NO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6 \text{H}_5 \text{NHOH} + \text{SO}_3;$$
weiterhin:



¹⁾ Thatsächlich glückte inzwischen *Bamberger*, wie ich einer Privatmitteilung entnehme, die Überführung des Phenylhydroxylamins in Sulfaminsäure mittelst wässriger konz. schwefliger Säure, womit also auch obige Bildungstheorie eine neue Stütze erhält.

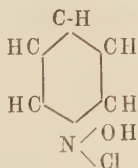
schliesslich tauscht der Sulforest der Seitenkette seinen Platz mit einem kernständigen Wasserstoff, und es resultiert als Schlussprodukt: Sulfanilsäure.



Ein derartiger Austausch eines kernständigen Wasserstoff-atomes gegen einen Atomkomplex der Seitenkette wird ja häufig beobachtet.

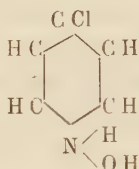
Es gelingt übrigens auch die Phenylsulfaminsäure in Form ihres Baryumsalzes zu fassen, wenn man Nitrosobenzol mit Natriumbisulfit behandelt, anstatt freie schweflige Säure anzuwenden. Die Identität des sulfaminsauren Baryums lässt sich dann leicht aus seinen Zersetzungsprodukten beweisen, da, wie *Traube*¹⁾ zeigte, das sulfaminsaure Salz beim Erwärmen mit Säuren in Anilin, Schwefelsäure und Baryumsulfat zerfällt.

Salzsäure wirkt auch auf Nitrosobenzol ein, jedoch in ganz anderer Weise als Schwefelsäure. Trägt man Nitrosobenzol in konzentrierte, wässrige Salzsäure ein, so entsteht eine tiefrote Lösung, aus der sich bei geeignetem Arbeiten Dichlorazoxybenzol, p Chlorphenylhydroxylamin, Dichloranilin und Spuren eines p Amidophenols (vielleicht Chloramidophenol?) abscheiden lassen. Ausserdem scheint die Lösung noch eine geringe Menge eines Monochloranilins zu enthalten. Versucht man die Entstehung all dieser Körper aus dem Nitrosobenzol durch die Salzsäurewirkung zu erklären, so lässt sich vielleicht annehmen, dass ein Salzsäuremolekül sich zuerst an ein Nitroso-molekül anlagert zu einem Additionsprodukte der Formel:

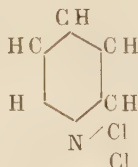


¹⁾ B. 23, 1653 24, 360.

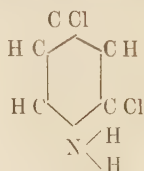
Durch Platzwechsel zwischen einem Chlor und einem Wasserstoffatom erhalte man dann p Chlorphenylhydroxylamin von der Konstitution:



Dieses letztere Produkt kann dann durch Oxydation in symmetrisches Dichlorazoxybenzol übergehen, während die verfügbar werdenden Wasserstoffatome einen anderen Teil des Hydroxylamins zum entsprechenden Amin, dem Monochloranilin reduzieren. Die Entstehung des Dichloranilins, welches bei der Salzsäureeinwirkung auf Nitrosobenzol in Substanz isoliert werden konnte, lässt sich vielleicht dahin erklären, dass die Einwirkung von HCl auf Nitrosobenzol nicht nur bei der oben angenommenen Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NOHCl}$ stehen bleibt, sondern dass auf dieses Produkt nochmals ein Molekül Salzsäure einwirkt, so dass auch ein Körper von der Formel



intermediär entsteht, der nun durch analoge Atomumlagerung 1, 2, 4 Dichloranilin ergeben könnte von der Zusammensetzung:



Wahrscheinlich folgen die obengeschilderten Prozesse bei der Salzsäureeinwirkung auf Nitrosobenzol nicht nacheinander,

sondern es gehen dieselben zum Teil gleichzeitig nebeneinander her. So erklärt sich, dass durch zeitweilige Unterbrechung der Salzsäurewirkung niemals das Produkt nur einer Reaktionsphase erhalten wurde, sondern stets ein Gemenge verschiedenartiger Substanzen auftrat, deren Trennung ziemlich mühsam war.

Merkwürdig bleibt auch die beobachtete Thatsache, dass als Hauptprodukt stets Dichlorazoxybenzol entsteht und dass die beobachteten Reduktionsprodukte in nur ganz geringen Mengen auftreten, obwohl nach obiger Theorie für jedes sich bildende Molekül Dichlorazoxybenzol auch ein Molekül seiner Reduktionsstufen entstehen müsste. Obige theoretische Ausführungen sollen deshalb nur ein Versuch zur Aufklärung der Salzsäurewirkung sein, die zur völligen Klarstellung noch weiterer, experimenteller Beweise bedarf.

Löst man das Nitrosobenzol in organischen Solventien und leitet dann gasförmige Salzsäure bis zur vollkommenen Sättigung ein, so tritt ebenfalls als Hauptprodukt Dichlorazoxybenzol auf, nebenbei wiederum Dichloranilin und ein p Amidophenol, vielleicht auch Spuren von Monochloranilin. Intermediär wird sich wohl auch hier ein Hydroxylamin bilden, wenigstens konnten bei einem Versuche nach kurzem Einleiten von HCl in die Benzollösung des Nitrosokörpers Hydroxylaminreaktionen erhalten werden. Das Hydroxylamin verschwindet jedoch, wenn man mit dem Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung fortfährt. Zum Schlusse zeigten sich bei diesem Versuche auch genau dieselben Endprodukte nämlich: Dichlorazoxybenzol, Dichloranilin, Spuren von Monochloranilin und einem Amidophenol. Eine merkwürdige Erscheinung bilden die Schmelzpunktschwankungen des Dichlorazoxybenzols. In der Litteratur ist für den Körper der Schmelzpunkt 155¹⁾ angegeben, das durch Einwirkung von wässriger Salzsäure auf Nitrosobenzol erhaltene und analysierte Produkt konnte nicht höher als bis zum Schmelzpunkte 147° krystallisiert werden.

¹⁾ Laubenheimer B. 8, 1626.

Aus der Mutterlauge kann man durch Ausschütteln mit Äther ein genau dem ersten ähnliches Produkt erhalten, welches nach nur zweimaligem Umkrystallisieren bei 154° schmolz. Beide Produkte geben gut stimmende Analysenziffern. Es scheint, als ob das Dichlorazoxybenzol häufig Verunreinigungen enthielt, die ohne Einfluss auf die Analysenwerte, erhebliche Schmelzpunktdifferenzen veranlassen und die durch noch so häufige Krystallisation nicht beseitigt werden können. Auch differierten die Schmelzpunkte des Dichlorazoxybenzols, je nachdem dasselbe durch Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosobenzol in Benzollösung oder in Alkohol- oder Chloroformlösung erhalten war, von 141 bis $150,5$. Möglich wäre vielleicht, dass die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Mengen Dichlorazoxybenzol kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch isomerer Dichlorazoxybenzole darstellen, die isomorph und darum durch Krystallisation nicht zu trennen sind. Alle Bemühungen zur Aufklärung waren bisher wenigstens ohne Erfolg.

Leitet man in die alkoholische Lösung von Nitrosobenzol gasförmige Bromwasserstoffsäure ein, so scheint der Reaktionsprozess ähnlich zu verlaufen wie bei der Einwirkung von HCl auf Nitrosobenzollösung. Man erhält dann die entsprechenden Bromprodukte, vor allem Diparadibromazoxybenzol, sodann ein Dibromanilin, ferner Spuren eines Monobromanilins neben einem p Amidophenol. Auch bei dem hierbei erhaltenen Dibromazoxybenzol zeigt sich eine Schmelzpunktdifferenz gegenüber den Litteraturangaben. Das aus Nitrosobenzol erhaltene Präparat zeigt S. P. $168,5$ — $169,5$, während *Beilstein* angiebt S. P. 172 resp. 175° .

Experimentelles.

Darstellung von Phenylhydroxylamin und Überführung desselben in Nitrosobenzol.

Die ersten Versuche zur Darstellung des β Phenylhydroxylamins wurden genau nach der Vorschrift *Wohls* ¹⁾ unternommen, doch gelang es auch bei peinlichster Einhaltung der von diesem Autor angegebenen Versuchsbedingungen niemals, eine auch nur annähernd seinen Angaben entsprechende Ausbeute zu erreichen, obwohl Zinkstaubsorten verschiedenster Herkunft zu den Reduktionsversuchen herangezogen wurden²⁾, die Ausbeuten blieben im allgemeinen stets schlechte; sie schwankten zwischen 15 bis 20 Procent, wohingegen *Wohl* seine Ausbeute auf 70 bis 75 Procent der theoretischen beziffert. Auch die von *Wohl* in seinem Zusatz Patent „W. 9340“ vorgeschlagene Verwendung von Kupfer-Zinkstaub ergab kein günstiges Resultat. Zur Verbesserung der Ausbeuten wurden die Reaktionsbedingungen in mannigfaltigster Richtung variiert. Nachstehende Vorschrift, die das Resultat dieser

¹⁾ B. d. D. Ch. G. 27, 1434.

²⁾ Thatsächlich kommen bei verschiedenen Zinkstaubsorten und sonst völlig gleichen Reaktionsbedingungen erhebliche Schwankungen in den Ausbeuten vor und beziehen sich die im Folgenden gegebenen Vorschriften etc. immer auf ein und dieselbe Zinkstaubsorte.

Versuche bedeutet, giebt, was besonders hervorzuheben ist, auch bei der Verarbeitung grosser Mengen von Nitrobenzol noch immer Ausbeuten von circa 30 Procent der Theorie¹⁾.

In zwei Rundkolben von ungefähr 2¹/₂ Liter Inhalt werden je

240 gr Nitrobenzol,
24 „ geschmolzenes Chlorcalcium,
675 cbm Spirit von 95 Procent,
330 „ Wasser

gegeben.

Die Kolben erhalten je einen Winkelansatz, der mit einem langen weiten Kühler seitlich zu verbinden ist und der von oben das Einwerfen von Zinkstaub gestattet. Sodann wird der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt und bei Beginn desselben die Wärmezufuhr unterbrochen. Gleichzeitig mit dem Abdrehen der Heizflamme werden 5 gr gesiebten Zinkstaubes auf einmal in jeden Kolben eingeworfen. Der Kolbeninhalt gerät sofort stark ins Wallen. Man trägt nun noch innerhalb ³/₄ Stunden in jeden Kolben 320 gr feinst gesiebten Zinkstaub ein, und zwar immer in kleinen Mengen und so, dass der Kolbeninhalt in stetem, starkem Sieden bleibt.

Zweckmässig unterstützt man die Reaction durch häufiges Umschütteln der Kolben. Bequem lässt sich das langsame Eintragen des Zinkstaubes so bewerkstelligen, dass man auf den Winkelansatz an Stelle eines Stopfens einen weitrohrigen Trichter mittelst Gummischlauch befestigt, das Trichterrohr dann mit einem Glasstabe, der oben rechtwinkelig abgebogen ist, lose verschliesst und die ganze Menge einzuführenden Zink-

¹⁾ *Bamberger* und *Maja Knecht* steigerten späterhin durch Anwendung von Zinkamalgam bei Gegenwart von Aluminiumsulfat die Ausbeuten beträchtlich, vergl. Ber. 29, 863; ferner wurden während der Fertigstellung dieser Arbeit noch verschiedene andere Reduktionsmethoden zur Erlangung des Phenylhydroxylamins in der Litteratur beschrieben. Vergl. *II. Wislicenus* und *Kaufmann* Ber. 28, 1983 und *Patent 13399 von Kalle*.

staubes auf den Trichter auffüllt. Durch Lüften des Glasstabes lässt sich dann nach Belieben der Eintritt von Zink in die Flüssigkeit regulieren. Ist aller Zinkstaub eingetragen, so überlässt man den Kolbeninhalt noch eine Viertelstunde ruhig sich selbst und filtriert dann die Flüssigkeiten auf einer Nutsche vom Zinkschlamm ab, den man mit heissem Alkohol nachwäscht. Die filtrierte Flüssigkeit befreit man durch möglichst beschleunigte Destillation vom Alkohol, wobei man den Kolben am besten in Asbest einhüllt und so lange destilliert, bis ein eingesetztes Thermometer 90° zeigt. Den gelbbraunen, öligen Destillationsrückstand giesst man in angewärmte Krystallisationschalen und lässt ihn in der Kälte eventuell in Eis erstarren. Aus der Mutterlauge erhält man durch Einengen häufig eine zweite Krystallisation. Die Gesamtausbeute beträgt bei schnellem Arbeiten nach dieser Vorschrift circa 140 gr Phenylhydroxylamin.

Gereinigt wird das Produkt am einfachsten durch energisches Waschen mit Petroläther oder durch Lösen in heissem Chloroform oder Benzol und Ausspritzen der auf 40° abgekühlten Lösung mit Petroläther.

Der Schmelzpunkt des reinen Produktes liegt bei $80,5\text{--}81^{\circ}$. Es stellt in reinem Zustande lange, seidenglänzende, verfilzte Nadeln dar. Aufbewahren lässt es sich nicht lange. Selbst völlig reines und vollkommen trockenes Phenylhydroxylamin zersetzt sich allmählich, auch wenn es vor Licht und Luftwirkung geschützt wird. Nach einigen Tagen beginnt langsame Bräunung und teilweise Verharzung des Produktes. Einmal verharztes Hydroxylamin lässt sich aus Benzol kaum reinigen, doch ergiebt die nochmalige Umkrystallisation aus heissem Wasser, wenn auch unter beträchtlichem Verluste, dennoch oft ein schönes, blendend weisses Produkt.

Die Oxydation des β Phenylhydroxylamins zu Nitrosobenzol lässt sich mit der von *Bamberger*¹⁾ angegebenen Methode

¹⁾ Bericht der D. Ch. G. 27, 1555.

fast quantitativ vollziehen, wenn man das Hydroxylamin in eiskalter, 6prozentiger Schwefelsäure löst und diese Lösung allmählich in die Oxydationsflüssigkeit, bestehend aus äquivalenter, konzentrierter Dichromatlösung, unter starker Eiskühlung eingiesst. Leitet man dann sofort einen gelinden Dampfstrom durch die das Nitrosobenzol haltende Flüssigkeit, so sammelt sich das Produkt fast analysenrein im Kühler an.

Diese schönen Ausbeuten von über 90 Procent der Theorie lassen sich bei dieser Art der Oxydation aber nur dann erzielen, wenn man ganz kleine Mengen des Hydroxylamins höchstens 4 gr auf einmal oxydiert. Will man grosse Mengen des Hydroxylamins in den Nitrosokörper überführen, so verfährt man besser so :

50 gr Kaliumdichromat werden mit 250 gr Wasser übergossen und dann 85 gr reinste H_2SO_4 zugefügt. Man giebt nun noch soviel Wasser und Eis zu, dass die Temperatur der Lösung $+1^{\circ}$ bis $+2^{\circ}$ beträgt und kein Dichromat sich abscheiden kann. Gleichzeitig werden 50 gr Phenylhydroxylamin in eiskaltem, mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Wasser verdünntem Eisessig gelöst und diese Lösung unter fleissigem Rühren und Einhaltung einer Temperatur von $+1$ bis $+4^{\circ}$ in die Dichromatlösung eingegossen.

Man beachte dabei, dass die Lösung des Phenylhydroxylamins erst im Augenblicke der Benutzung hergestellt wird, da sonst der Eisessig allmählich zersetzend wirkt. Beim Eingiessen der Hydroxylaminlösung in die Oxydationsflüssigkeit scheidet sich das sich bildende Nitrosobenzol in gelblichen Flocken ab, die man nach kurzem Stehen auf der Nutsche sammelt, nachdem man sich überzeugte, dass auf Zusatz von Wasser zur Mutterlauge keine weitere Ausscheidung von Nitrosobenzol erfolgt. Das noch feuchte, gut ausgewaschene Nitrosobenzol bringt man vom Filter in einen Kolben und unterwirft es der Destillation mit Wasserdampf. Der Dampfstrahl nimmt das Nitrosobenzol in Gestalt prächtig grüner

Öltropfen mit und setzt es im Kühler als weisse geschmolzene Masse fest. Man leitet zweckmässig nur einen langsamen Dampfstrom durch und unterbricht denselben häufig, um die Dampfdestillation nach einiger Zeit wieder aufzunehmen, weil man auf diese Weise eine Verunreinigung des Produktes mit dem stets daneben auftretenden, aber schwerflüchtigen, Azoxy- und Azobenzol verhindern kann.

Das in der Kühlerröhre festsitzende Nitrosobenzol stösst man mittelst Watte und Glasstab hinaus oder leitet unter Abstellung des Kühlwassers gelinde Dampf durch die Kühler-
röhre und fängt das abfliessende Nitrosobenzol in einem bis an den Rand mit Eis umkleideten, mit Wasser teilweise gefüllten Kolben auf.

Die Ausbeute beträgt nach dieser Gewinnungsmethode circa 75 Prozent der theoretischen Rechnung. Das Produkt ist nach gründlicher Waschung mit Petroläther rein und zeigt den Schmelzpunkt 67,5—68°. Das Nitrosobenzol ist von intensivem, charakteristischem Geruche, in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, Äther und den meisten organischen Solventien. Kalter Alkohol, Äther, Benzol nimmt es ziemlich schwer auf, sehr wenig, ja fast unlöslich ist das Nitrosobenzol in kaltem Petroläther. Zum Umkrystallisieren eignet sich wohl am besten warmes Chloroform oder Alkohol. In Lösung geht das Nitrosobenzol stets mit grüner Färbung, geschmolzen ist es ebenfalls grün, in festem, reinem Zustande farblos. Das gut getrocknete Präparat hält sich vor Licht und Feuchtigkeit geschützt unverändert. Man bewahrt es am besten in geschwärzten und mit trockener Kohlensäure gefüllten Gläsern trocken auf. Der Lichtwirkung ausgesetzt wird das Produkt allmählich missfarbig grau, ebenfalls, wenn es nicht völlig trocken aufbewahrt wird; diese oberflächliche Färbung lässt sich meist durch blosses Waschen mit Petroläther, stets durch Umkrystallisation aus Chloroform entfernen.

Der Siedepunkt des Nitrosobenzols liegt bei 155° , bei einem Barometerstande von 726 mm (Thermometerfaden im Dampfe). Nur ein geringer Teil des Nitrosokohlenwasserstoffes bleibt beim Erhitzen über den Siedepunkt unzersetzt, der grössere Teil bildet dabei ein braunes, schmieriges Öl, welches zu fraktionieren versucht wurde. Ein Teil der Fraktion von über 200° erstarrt zu einem weissen, krystallinischen Produkt, dessen Schmelzpunkt bei $225-28^{\circ}$ liegt. Der zu kleinen Ausbeute wegen konnte die Substanz weder zur Schmelzpunktkonstanz krystallisiert, noch näher untersucht werden¹⁾.

Verhalten des Nitrosobenzols gegen Schwefelwasserstoff.

0,25 gr Nitrosobenzol wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und in die Lösung bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die grüne Farbe der Lösung verschwindet, und nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist reichliche Schwefelabscheidung eingetreten. Das Filtrat von der Schwefelabscheidung wurde zum Trocknen eingedunstet; der ölige Rückstand enthält noch etwas krystallisierten Schwefel. Zur Entfernung des letzteren wurde der Gesamtrückstand mit salzsäurehaltigem Wasser durchgeschüttelt und wiederum ausgeäthert. Wässrige (I) und ätherische (II) Schicht wurde getrennt weiter untersucht.

Die saure, wässrige Schicht I
giebt nach dem Alkalisieren mit Bicarbonat an den Äther nur Anilin ab, wie durch Chlorkalk und Diazoreaktion nachgewiesen wurde. Phenylhydroxylamin war nicht nachzuweisen.

Die basenfreie, ätherische Schicht II
enthält nur Spuren von Schwefel als Verdampfungs-Rückstand.

¹⁾ Vielleicht ist dieses Produkt identisch mit dem von *Bamberger* und *Meimberg* bei der Oxydation von Anilin mit Kaliumpermanganat erhaltenen Körper vom S. P. = 226° .

Verhalten des Nitrosobenzols gegen Kaliumpermanganat.

0,25 gr Nitrosobenzol, 0,25 gr Kaliumpermanganat und einige Körnchen Krystalsoda wurden mit 20 cbcm Wasser übergossen und dann einige Tage die Mischung sich selbst überlassen. Alsdann wurde der abgeschiedene Braunstein in schwefliger Säure gelöst und die saure Flüssigkeit ausgeäthert. Der getrocknete Äther hinterliess beim Abdunsten 0,15 gr reines Nitrobenzol, welches durch eine Siedepunktsbestimmung nach der Methode von *Siwoloboff*¹⁾ identifiziert wurde.

Verhalten des Nitrosobenzols gegen Hydrazine.

Verhalten desselben gegen Phenylhydrazin.

Darstellung des Diazoxyamidobenzols:



4 gr Nitrosobenzol wurden in 300 cbcm absoluten Alkohol gelöst. Die Menge des Lösungsmittels wurde deshalb so hoch bemessen, weil bei Anwendung geringerer Mengen Alkohols eine teilweise Abscheidung des Nitrosobenzols im Kältegemisch eintritt. — Zu der im Kältegemisch stehenden Nitrosolösung²⁾ giebt man allmählich unter Umrühren eine Lösung von 4 gr Phenylhydrazin in 20 cbcm Alkohol. Die Temperatur der Mischungen betrug während des Eingiessens stets -5° bis -8° . Die grüne Farbe der Lösung verschwindet sofort und macht einer hellgelben Platz. Dabei tritt eine geringe, aber deutliche Gasentwicklung auf. Ist alles Hydrazin eingetragen, so lässt man das Reaktionsprodukt noch 20 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und verdünnt dann die gelbe Lösung vorsichtig

¹⁾ B. d. D. Ch. G. 19, 795.

²⁾ Spätere Versuche haben gezeigt, dass eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf unter 0° nicht nötig ist, die Einwirkung des Nitrosokörpers auf Hydrazine geht auch bei einfacher Wasserkühlung der betreffenden Lösungen mit demselben Erfolg vor sich.

mit soviel Wasser, dass gerade deutliche, bleibende Trübung eintritt. Langsam, oft erst nach längerem Stehen auf Eis scheiden sich schwach gelbliche, aus feinen Krystallnadeln bestehende Flocken ab. Nachdem sie sich völlig abgesetzt haben, sammelt man sie auf einem Filter ¹⁾. Sie sind dann von schwach gelber Farbe und krystallisieren aus Alkohol in feinen, nadelförmigen Formen.

In Wasser sind sie unlöslich, leicht löslich in heissem Äther, Eisessig, Benzol, Alkohol, Ligroin; etwas schwerer in Petroläther. Mehrmals umkrystallisiert zeigen sie den konstanten Schmelzpunkt 125—26°. Bei ganz langsamem Erhitzen findet man 123°. In wässerigen Alkalien sind sie mit gelber Farbe, jedoch nicht sehr leicht, löslich. Mit Silbernitrat fällt zuerst ein gelber Niederschlag, der sich jedoch bald unter Entwicklung von Nitrosobenzolgeruch zersetzt. Die alkoholische Lösung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, färbt sich schön grünblau, jedoch schlägt die Farbe bald in schmutzig Grau bis Braun über. In Eisessig gelöst kuppelt der Körper α Naphthylamin mit violettrother Farbe sofort.

Zur Analyse wurde der Körper abwechselnd aus Alkohol und Ligroin krystallisiert und vacuumtrocken verbrannt.

Analyse:

Angewandte Substanzmenge: 0,1011 ergaben:

gefundene $\text{CO}_2 = 0,2510$,

„ $\text{H}_2\text{O} = 0,0511$,

= gefundene $\text{C}, \text{O}_2 = 67,70\%$; $\text{H} = 5,61\%$;

berechnet für $\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{ON}_3 =$

$\text{CO}_2 = 67,60$, $\text{H} = 5,16\%$:

Das Resultat der Stickstoffbestimmung war: $\text{N} = 12,1$ ccm; Barom. corrig. 723 mm; Temp. 22°; entsprechend 19,83% N. gefunden, für $\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{ON}_3 = 19,71$ N. berechnet.

Die Analyse spricht also für die Formel:

$\text{C}_6 \text{H}_5 \text{N} = \text{N} \cdot \text{N} (\text{OH}) \text{C}_6 \text{H}_5$. Der Körper wäre also ein Phenylidiazooxyamidobenzol. Zur Sicherheit wurde dieses Produkt

¹⁾ Untersuchung des Filtrates siehe weiter unten.

mit dem aus Phenylhydroxylamin und Diazobenzolchlorid aufgebauten Präparate verglichen, und erwiesen sich die beiden Verbindungen, wie zu erwarten, auch als vollkommen identisch, sowohl in ihren chemischen Eigenschaften, wie auch im physikalischen Verhalten.

Zur Klärung des theoretischen Vorganges bei der Einwirkung von Nitrosobenzol auf Phenylhydrazin, wurde das alkoholisch-wässrige Filtrat von dem rohen Phenyldiazoamidooxybenzol einer genauen Untersuchung unterworfen. Dasselbe zeigte hellgelbe Farbe und neutrale Reaktion. Nach Verjagung des Alkohols wurde die übrig gebliebene, wässrige, trübe, Flüssigkeit erschöpfend ausgeäthert. Der Äther, von dunkelgelber Farbe wurde zur Entfernung etwaiger Basen zweimal mit sehr stark verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und die wässrige, die Basen haltende Schicht von der ätherischen abgehoben und beide Flüssigkeiten getrennt untersucht.

I. Untersuchung der ätherischen Flüssigkeit.

Der basenfreie Äther hinterliess beim Abdunsten ein rotbraunes Öl, welches stark nach Carbylamin roch; im Kältegemisch erstarrte ein Teil zu schmutzigen, braunroten Krystallen, die vielleicht Azobenzol sein können. Ihre Menge war zu gering, um zu einer näheren Untersuchung einzuladen. Ausserdem scheint eine geringe Menge des Diazoamidooxykörpers in den Äther zu gehen, da die alkoholische Lösung des schmierigen Öles in verdünnter Natronlauge sich teilweise mit gelber Farbe löste und auf Zusatz von Säure zur filtrierten Lösung in Gestalt weniger, gelbbrauner Flocken ausfiel.

II. Untersuchung der wässrigen Flüssigkeit.

Die die Basen enthaltende, salzsaure, vom Äther (siehe vorher) abgehobene Flüssigkeit wurde mit Natriumbikarbonat ¹⁾ alkalisiert und ebenfalls sofort ausgeäthert. Beim Abdunsten

¹⁾ Natriumbikarbonat wurde zum Alkalisieren angewandt, weil bei der Anwendung von Natronlauge das zu erwartende Phenylhydroxylamin sofort zersetzt werden würde.

des getrockneten Äthers hinterbleibt Phenylhydroxylamin in schön weissen Krystallen, welche, aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 81° zeigen. Mit Oxydationsmitteln ergab eine Probe der Substanz Nitrosobenzolgeruch und mit verdünntem, wässerigem Alkali trat sofort in der Kälte Abscheidung von Nitrobenzoltropfen ein; beide Reaktionen beweisen die Identität des Produktes mit dem Phenylhydroxylamin zweifellos.

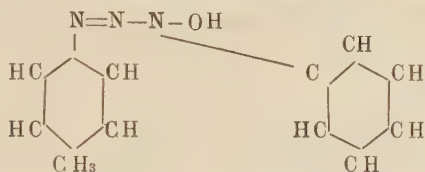
Bei dem hier beschriebenen Darstellungs-Versuch des Phenyl-diazoxyamidobenzols waren die einwirkenden Mengen Nitrosobenzol und Hydrazinaequimolekular gewählt worden. Bei einem zweiten Versuche wurden, entsprechend dem im theoretischen Teil dieser Arbeit besprochenen, wahrscheinlichen Bildungsvorgänge, 2 Moleküle Nitrosobenzol auf 1 Molekül Phenylhydrazin einwirken lassen, indem 2 gr Nitrosobenzol in 200 cbcm Alkohol gelöst, in eine Lösung von 1 gr Phenylhydrazin in 50 cbcm Alkohol unter Eiskühlung eingegossen wurden. Die entstehende, hellgelbe Flüssigkeit wurde dann genau wie bei dem oben besprochenen Versuche weiter auf Diazoamidooxybenzol und Phenylhydroxylamin verarbeitet und erhielt man bei diesem Versuche aus 2 gr Nitrosobenzol 0,75 gr Diazoxyamidobenzol und 0,4 gr Phenylhydroxylamin, so dass diese letzten Versuchsbedingungen als für die Ausbeute am günstigsten bezeichnet werden müssen. Die Bildung von Anilin scheint bei diesem Prozesse nicht stattzufinden, die Reduktion des Nitrosobenzols ging immer nur bis zum Hydroxylamin vor sich. Zwar wurde einmal bei der Einwirkung gleicher Moleküle Nitrosobenzol und Hydrazin eine Anilinreaktion mit Chlorkalk erhalten, doch konnte bei noch zweimaligen, genauen Kontrollversuchen nie wieder ein Auftreten von Anilin bemerkt werden und muss man annehmen, dass eine zufällige Verunreinigung in dem einen Falle Grund der Reaktion gewesen ist.

An dieser Stelle sei noch bemerkt, dass sich Anilin neben viel Phenylhydrazin nicht scharf mittelst Chlorkalk nachweisen

lässt, sondern dass das Hydrazin erst durch *Fehling'sche* Lösung zerstört werden muss, ehe eine scharfe Farbenreaktion sichtbar wird.

Verhalten von Nitrosobenzol gegen p Tolyldiazin.

Darstellung von Paratolyldiazooxyamidobenzol.



Löst man 2 Moleküle = 6,5 gr Nitrosobenzol in 450 cbcm Spirit bei -5° und lässt in die blaugrüne Flüssigkeit eine Lösung von 1 Molekül = 3,75 gr reines p Tolyldiazin in 50 cbcm Alkohol eintropfen, so bemerkt man auch hier wiederum den charakteristischen Farbumschlag, der den Reaktionsverlauf kennzeichnet. Die grüne Farbe schlägt innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde über Oliv ins Hellgelbe über. Man lässt nun noch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und spritzt dann Wasser bis zur bleibenden Trübung ein. Unter häufigem Umschütteln bei gleichzeitiger Eiskühlung lässt die Flüssigkeit schön hellgelbe Krystallflocken fallen, die aus nadelförmigen Krystallen bestehen. Abgesaugt besitzen sie hellstrohgelbe Farbe und seidenartigen Glanz. Ihre Menge war 1,7 gr, der Schmelzpunkt der Rohsubstanz lag bei $113-115^\circ$. Das Produkt löst sich leicht in siedendem Benzol, Alkohol etc.; schwerer in siedendem Petroläther. Aus Alkohol und Petroläther abwechselnd krystallisiert, zeigt der Körper bei ganz hellgelber Farbe den konstanten Schmelzpunkt $129,5^\circ$ bis 130° und schöne nadelförmige Krystallform.

α Naphthylamin kuppelt der neue Körper in Eisessig, gelöst karminrot, auch in der Kälte bei ganz kurzem Stehen; sofort mit bordeauxroter Farbe bei gelinder Wärmezufuhr.

Ein Tropfen Eisenchlorid erzeugt in der verdünnten Lösung eine grüne Färbung. Reine konz. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte mit dunkelorange gelber Farbe. Natronlauge nimmt ihn mit gelber Farbe in Lösung. Sein sonstiges Verhalten ist dem Diazoxyamidobenzol vollkommen ähnlich.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

aus 0,0910 Substanz $N = \text{chem } 15,4$; bei 722 mm Barometerstand; und 19° Temperatur: entsprechend: $N = 18,42\%$ gefunden, berechnet für $C_6H_4CH_3N=NNOHC_6H_5$ $N = 18,50\%$.

Untersuchung der Nebenprodukte:

Die vom gelben Rohprodukte abfiltrirte, wässerige, alkoholische Mutterlauge wurde zur Verjagung des Alkohols eingedampft und die restierende, gelbe, trübe Flüssigkeit erschöpfend ausgeäthert. Der braungelbe Äther dreimal mit sehr verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, ergibt zwei Untersuchungsobjekte:

- A. die salzsaure, wässerige Flüssigkeit und
- B. die saure Ausätherung.

A. die salzsaure, wässerige Flüssigkeit wird mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und dann ausgeäthert. Diese Ausätherung hinterlässt abgedunstet Krystalle von Phenylhydroxylamin, die durch Überführung mit Natronlauge in Nitrobenzol, Oxydation zu Nitrosobenzol, und durch ihren Schmelzpunkt von 81° identifiziert wurden.

B. die saure Ausätherung

enthält als Rückstand eine geringe Menge eines harzigen Öles, das sich teilweise in Natronlauge löst und zersetztes oder verschmiertes Diazoxyamidoprodukt zu sein scheint.

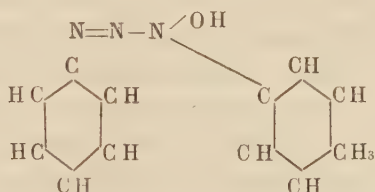
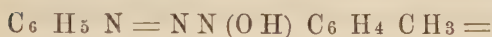
Das Hauptprodukt, das pTolyldiazoxyamidobenzol, erwies sich auch als vollkommen identisch mit dem von *Bamberger* und *Blaskopf*¹⁾ dargestellten Einwirkungsprodukt von Phenyl-

¹⁾ Vergl. Dissertation des letzteren Herrn, Basel 1895.

hydroxylamin auf Diazotoluolchlorid, sodass an der Zusammensetzung des analysierten Produktes kein Zweifel bestehen kann.

Verhalten von Paranitrosotoluol gegen Phenylhydrazin.

Darstellung von Phenyldiazoparaoxyamidotoluol



Das Verfahren, welches zur Gewinnung dieses dem vorigen isomeren Körpers führte, ist genau dasselbe wie das, welches zum Paratolyldiazooxyamidobenzol gelangen liess, nur sind hier die Komponenten Paranitrosotoluol und Phenylhydrazin. Das Paranitrosotoluol wurde nach folgender Vorschrift erhalten:

45 gr p Nitrotoluol

120 cbcm Wasser

250 cbcm Alkohol

7,5 gr geschmolzenes Chlorcalcium

werden durch Erwärmen bis zum Sieden gelöst. Hierzu wird unter starkem Schütteln und Anwendung des Rückflusskühlers innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden Zinkstaub in kleinen Portionen, im ganzen 100 gr eingetragen. Die Reaktion geht ohne Zufuhr von Wärme vor sich. Nachdem aller Zinkstaub eingeworfen, wartet man noch 10 Minuten und nutsch nun vom Zinkschlamm ab. Das Filtrat wird durch Verjagung des Alkohols und Krystallisation genau so weiter verarbeitet, wie bei der Darstellung von Phenylhydroxylamin oben angegeben wurde. Das reine Paratolyhydroxylamin zeigt sich als schöne schneeweisse Blätter vom Schmelzpunkt 95—96°. Durch Oxydation mit Dichromat genau in der bei der Darstellung von Nitrosobenzol oben

angeführten Weise wurde daraus Paranitrosotoluol als schön weisses Produkt erhalten, welches den Schmelzpunkt 48,5 zeigt.

Von dem so dargestellten Paranitrotoluol wurden 5 gr = 2 Molekülen in 350 cbcm Sprit gelöst und die eiskalte Lösung mit einer Lösung von 1 Molekül = 2,5 gr Phenylhydrazin in 15 cbcm Alkohol allmählich vermischt. Die grüne Nitrosofarbe geht langsam ins Hellgelbe über, jedoch dauert die Vollendung der Reaktion etwas länger als bei der oben beschriebenen Darstellung des Isomeren. Nach halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur setzt man Eiswasser bis zur Trübung zu und wartet die Abscheidung der krystallinischen Flocken ab. Dieselben sind von hellcitronengelber Farbe. Aus Sprit und Petroläther umkrystallisiert zeigen sie den konstanten Schmelzpunkt 123—124°; etwas beeinflusst wird die Schmelzpunktziffer übrigens auch bei diesem Produkt durch die Art des Erhitzens. Von dem oben erwähnten, bei 130° schmelzenden Isomeren unterscheidet es sich scharf, wie man aus folgendem ersehen mag:

Verhalten des Produktes vom S. P. 124°		130°
1. gegen konz. kalte H ₂ SO ₄	löst sich hellgrün	dito orangegelb
2. mit α Naphthylamin in eisessigsaurer Lösung kuppelt es	kalt nach sehr langem Stehen; beim Erwärmen schneller und zwar zwiebelrot	dito in ganz wenigen Secund. sofort, beim Erwärmen, und zwar tiefbordeauxrot
3. in Alkohol und Petrol-Äther	schwerer löslich als Produkt von 130°	leichter löslich als Produkt von 124°.

Auch sind, wie im theoretischen Teil erörtert, die Spaltungsprodukte der beiden Isomeren verschieden¹⁾. Eine Stickstoffbestimmung des Körpers vom S. P. 124 ergab: aus 0,0491

¹⁾ conf. Dissertation d. H. Blaskopf, Basel 1895: Zur Kenntniss des β Phenylhydroxylamins.

Substanz 8,5 cbcm N bei 21° und 728° mm B entsprechend 18,81° N gefunden.

Berechnet 18,50 für $C_6H_5N=NNOH C_6H_4CH_3$.

Der Körper ist also thatsächlich das erwartete Phenyl-diazoparaamidooxytoluol, welches auch wiederum sich identisch zeigte mit dem von *Bamberger* und *Blaskopf* nach ihrem Verfahren dargestellten und ebenso benannten Körper.

Die erste Mutterlauge des rohen Phenyl-diazoparaamidooxytoluols wurde genau wie die des pTolyldiazoamidooxybenzols (siehe vorher) aufgearbeitet, indem der Alkohol verjagt wird, der Rückstand ausgeäthert und der Äther mit salzsäurehaltigem Wasser durchgeschüttelt wird. In der salzsäuren, wässerigen Flüssigkeit befindet sich das nebenbei gebildete Paratolyhydroxylamin, welches durch seinen Schmelzpunkt und die bekannten Hydroxylaminreaktionen identifiziert wurde.

Einwirkung von Nitrosobenzol auf unsymmetrisches Methylphenylhydrazin.

2,4 gr unsymmetrisches Methylphenylhydrazin wurden in 15 cbcm Sprit gelöst und diese Lösung wird allmählich unter guter Wasserkühlung in eine Auflösung von 2,15 Nitrosobenzol in 85 cbcm Sprit eingetragen. Die grüne Farbe verschwindet nach ungefähr 5 Minuten, und wird die Flüssigkeit langsam dunkelgelb; hierbei scheint eine geringe Gasentwicklung einzutreten. Man überlässt die Lösung dann einige Zeit sich selbst und setzt dann der gelben Flüssigkeit Wasser bis zur bleibenden Trübung zu. Es bildet sich dabei eine hellgelbe Ausscheidung, die jedoch nicht krystallinisch werden wollte. Durch gelindes Erwärmen und freiwilliges Verdunsten wurde die trübe Lösung vom Alkohol befreit und sodann erschöpfend ausgeäthert. Zur Entfernung etwaiger Basen wurde diese Ausätherung dann zweimal mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt und die wässerige, die Basen haltende Flüssigkeit, von der ätherischen Schicht, die nur noch saure oder indifferente Substanzen halten kann, dann getrennt und beide zur Untersuchung aufgehoben.

A. Untersuchung des basenfreien Äthers.

Derselbe lässt beim Abdunsten ein gelbbraunes Öl zurück, das nach einiger Zeit in der Kälte zu erstarren beginnt. Oft tritt diese Erstarrung nicht ohne weiteres ein, die Krystallisation gelingt dann leicht, wenn man das Öl in möglichst wenig Petroläther löst und aus dieser Lösung den Petroläther freiwillig verdunsten lässt. Nach einiger Zeit beginnt dann die Abscheidung von schwefelgelben Nadeln, die sich zu Drusen vereinigen. Die Krystalle sind leicht löslich in kaltem Benzol, Eisessig, Alkohol, Äther, Chloroform, etwas schwerer in kaltem Petroläther und in kaltem Methylalkohol. Mit heissem Methylalkohol und heissem Petroläther gehen sie ebenfalls leicht in Lösung. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren, abwechselnd aus Petroläther und Methylalkohol, schmilzt das reine Produkt konstant bei 72° und stellt dann prächtige hellgelbe Krystallnadeln dar. Das reine Produkt ist in Natronlauge unlöslich. Mineralsäuren wirken auf den Körper auch beim Kochen nicht ein. α Naphthylamin kuppelt analysenreine Substanz in eisessigsaurer Lösung nicht. Löst man aber eine Spur des reinen Produktes in Eisessig, setzt etwas α Naphthol und dann eine winzige Menge Zinkstaub zu, so tritt mit der Wasserstoffentwicklung auch allmähliche Violettfärbung ein. Die mit Zinkstaub reduzierte Lösung des Körpers vom Schmelzpunkt 72° giebt mit verdünnter Schwefelsäure gekocht Methylanilin, welches in Form seiner Benzolsulfochloridverbindung¹⁾ vom S. P. 78° sicher identifiziert wurde. Nebenbei scheint auch Phenol zu entstehen, wenigstens zeigte die Lösung deutlichen Phenolgeruch. Das Reaktionsprodukt scheint also mit Säuren in Methylanilin und Diazobenzol (resp. dessen Zersetzungsprodukt Phenol) zu zerfallen, wie es auch der im theoretischen Teile diskutierten Formel entspricht. Ist das gelbe Produkt nicht völlig rein, so tritt in seiner essigsauen Lösung auf

¹⁾ Benzolsulfomethylanilid S. P. $78-79$, bekannt durch *Beckmann* und *Fellvath*, *Annal. d. Ch.* 273, 23.

Zusatz von α Naphthol deutliche Färbung ein, weil, wie sich herausstellte, das Rohprodukt mit einem kuppelnden, braunen Öl verunreinigt ist, welches durch häufiges Umkrystallisieren mit der Mutterlauge entfernt wird und aus dieser durch Verdunsten neben geringen Mengen der krystallisierenden Substanz, als braunrotes Öl gewonnen werden kann. Die Gewinnung dieses kuppelnden öligen Nebenproduktes gelingt am besten bei strenger Winterkälte. Man lässt dann direkt den Gesamtückstand aus dem Äther über Nacht ausfrieren und trennt dann durch starkes Absaugen bei möglichst niedriger Temperatur auf einen passenden Platinconus die ausgeschiedenen Krystalle vom öligen Nebenprodukt. Dasselbe lässt man noch einige Male in gleicher Weise ausfrieren, um noch geringe Mengen des Hauptproduktes zu entfernen. Die Menge des öligen Nebenproduktes war jedoch so gering, dass dasselbe bishernicht in nähere Untersuchung genommen werden konnte¹⁾.

Die Analyse des reinen Produktes vom Schmelzpunkt 72° ergab:

angew. Subst: gef. CO_2 , gef. H_2O = % C : % H:

0,1196 0,3006 0,0626 68,54 5,81

0,1258 0,3156 0,0671 68,42 5,92

berechnet für $\text{C}_{13} \text{H}_{13} \text{N}_3 \text{O}$ = 68,72 % 5,72 %

die N-Bestimmungen ergaben:

angew. S. 0,1624; N = 28,6 bei $718 \text{ B u. } T 20^{\circ}$ = 18,60 % N,

„ „ 0,2410; N = 41,0 „ $718 \text{ B u. } T 20^{\circ}$ = 18,33 % N,

berechnet für $\text{C}_{13} \text{H}_{13} \text{N}_3 \text{O}$ = N = 18,50 %.

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung mit Benzol als Lösungsmittel ergab die Werte:

174,8; 191,1 : 193,4.

Die Formel $\text{C}_{13} \text{H}_{13} \text{N}_3 \text{O}$ verlangt den Wert 227.

Über die wahrscheinliche Konstitution dieses Körpers vergleiche den theoretischen Teil dieser Arbeit.

¹⁾ *Bamberger* und *Stiegelmann* haben während der Drucklegung dieser Abhandlung die Einwirkung von asym. Methylphenylhydrazin auf Nitrosobenzol mit mehr Material genauer untersucht, und als Nebenprodukt auch Diazoamidomethylbenzol nachgewiesen. (Laut Privatmitteilung conf. auch Dissertation des letzteren Herrn. Basel 1896.)

B. Untersuchung des die Basen haltenden Theiles
(vergleiche oben).

Die vom Äther abgehobene, die Basen haltende Flüssigkeit wurde mit Bicarbonat alkalisch gemacht und sodann erschöpfend ausgeäthert. Der gelbliche Äther hinterlässt abgedunstet geringe Mengen eines braunen Öles. Dasselbe reduzierte Fehling'sche Lösung in der Wärme. In verdünnten Säuren ist es teilweise löslich, mit Eisenchlorid und einem Tropfen Schwefelsäure erwärmt, macht sich Geruch nach Chinon, nicht nach Nitrosokohlenwasserstoff, bemerklich. Eine Hydroxylamin konnte also der ölige Rückstand nicht enthalten. Da das Öl wahrscheinlich noch überschüssiges Methylhydrazin enthielt, wurde zur Zerstörung desselben die Gesamtmenge mit *Fehling'scher* Lösung im Überschuss gekocht und dann durch die Flüssigkeit Dampf geblasen. Das Dampfdestillat ist trübe und scheidet gelbe Öltröpfchen ab. Dieses Destillat mit Äther ausgezogen, hinterlässt aus dem Äther geringe Mengen eines braunen Öles, welches intensiv nach Methylanilin riecht. Die wässrige Lösung dieses Öles reagiert weder mit Chlorkalk noch zeigt sie Diazoreaktion. Auf Zusatz von Natriumnitritlösung zum salzsauren Auszug des Öles tritt eine starke Trübung ein, die mit Äther aufgenommen und daraus durch Verdunsten, abgeschieden mit Phenol, Schwefelsäure und Alkali die charakteristische, *Liebermann'sche* Reaktion giebt, also ein Nitrosamin gewesen sein muss. Das Verhalten dieses öligen Nebenproduktes spricht also demnach sehr für die Anwesenheit von Methylanilin, jedoch konnte der geringen Menge wegen eine Reindarstellung und Analyse nicht erreicht werden.

Verhalten des Nitrosobenzols gegen Amine.

Verhalten des Nitrosobenzols gegen p Chloranilin.

Darstellung von Parachlorazobenzol.

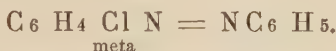


1 Gramm Nitrosobenzol wird in möglichst wenig warmen Eisessig gelöst, dazu 1,2 gr feinst gepulvertes, gewöhnliches Parachloranilin zugefügt und die Lösung circa 20 Minuten auf

dem Dampfbade erhitzt. Die grüne Farbe der Flüssigkeit verschwindet sofort, und erstarrt die Lösung nach dem Abkühlen fast vollkommen zu einem dicken Krystallbrei. Das abgesaugte braungelbe Rohprodukt ist fast rein. Nach zweimaliger Krystallisation aus heissem Alkohol bleibt der Schmelzpunkt bei 87—87,5°, und stellt das Produkt dann orangegelbe, bronzeglänzende Krystalltafeln dar, die in den meisten organischen Solventien löslich und mit Wasserdampf flüchtig sind.

Analyse: 0,147 Substanz gaben 0,10222 Chlorsilber = Cl 17,2% gefunden; berechnet für $C_{12} H_9 N_2 Cl = 16,4\% Cl$.

Darstellung von Metachlorazobenzol:



3,2 gr Nitrosobenzol werden bei circa 50° in möglichst wenig Eisessig gelöst, in die warme Lösung 3,8 gr gepulvertes Metachloranilin in Substanz eingeworfen und dann circa 5 Minuten die Flüssigkeit bis zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich der Azokörper als ein hellbrauner Krystallkuchen ab. Das Produkt wurde aus Methylalkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle, dann aus Aceton und Wasser und nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes liegt dann bei 67,5—68°. Das Metachlorazobenzol stellt schöne Krystallblättchen von hellorangebrauner Farbe vor.

Analyse:

0,0751 angewandte Substanz ergaben 0,0288 $H_2 O$ und 0,18190 CO_2 entsprechend $C = 66,05\%$, $H = 4,26\%$, für $C_{12} H_9 Cl N$ berechnet $C = 66,51\%$, $H = 4,16\%$.

Darstellung von Parabromazobenzol.



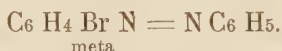
1 Gramm Nitrosobenzol wird in warmem Eisessig gelöst und zur Lösung die molekulare Menge p Bromanilin fein ge-

pulvert, zugegeben. Sofort beginnt die grüne Farbe zu verschwinden. Zur Vollendung der Kondensation erwärmt man zweckmässig die Lösung noch circa 20 Minuten lang auf dem Wasserbade. Schon während des Erwärmens und besonders beim nachherigen Abkühlen scheiden sich schöne, tafelförmige Krystalle aus, die zuerst aus Alkohol, dann aus Petroläther umkrystallisiert hellorange gelbe, intensiv bronze oder auch diamantglänzende Tafeln darstellen. Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung krystallisiert der Azokörper in flachen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 89° liegt.

Analyse:

0,2373 Substanz ergaben 0,4802 C O₂ und
0,0749 H₂ O entsprechend 55,18% C, 3,51% H
für C₁₂ H₉ Br N₂ berechnet: 55,17 C, 3,45% H.

Darstellung von Metabromazobenzol:



3,2 gr Nitrosobenzol werden bei ungefähr 50° in 10 bis 12 cbcm Eisessig gelöst und dazu 5,16 Metabromanilin zugefügt. Unter Rückflusskühlung wird dann bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Die grüne Nitrosfarbe der Flüssigkeit ist dabei vollkommen verschwunden und in Braun übergegangen. Im Eis erstarrt die Lösung nach einiger Zeit zu einem Krystallkuchen, der abgesaugt und mit ein wenig Alkohol nachgewaschen wird. Die Ausbeute an Azokörper beträgt circa 6 gr. Mehrmals aus Alkohol mit Tierkohlezusatz umkrystallisiert und aus Acetonlösung mittelst Wasser ausgespritzt, zeigen die Krystallnadeln den Schmelzpunkt $69,5-70^{\circ}$.

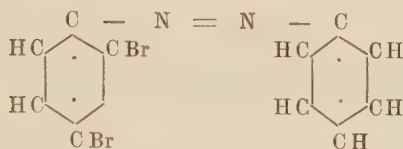
Sie sind von schön dunkelorange gelber Farbe und in den meisten organischen Solventien löslich.

Analyse: Aus 0,0750 Substanz erhalten 0,1517 CO₂ und 0,0264 H₂ O = C 55,16% H = 3,91%,

für C₁₂ H₉ Br N₂ berechnet C 55,17% H 3,45%.

Verhalten von Nitrosobenzol gegen 1 : 2 : 4 Dibromanilin.

Darstellung von unsymmetrischem Dibromazobenzol (1:2:4).



Zur Darstellung werden 2 gr Nitrosobenzol in möglichst wenig, gelinde erwärmtem, Eisessig gelöst und der Lösung 5,0 Dibromanilin (1:2:4) zugegeben. Dann lässt man die Mischung 3 Tage stehen und erwärmt nun 24 Stunden auf dem Wasserbade. Beim Erkalten der bräunlichen Flüssigkeit scheidet sich eine krystallinische Masse von schwarzbrauner Farbe ab. Das gesamte Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Natronlauge alkalisiert und dann die alkalische Flüssigkeit der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen. Zuerst und als Hauptprodukt geht unzersetztes Dibromanilin über, dann folgt langsam in Gestalt schön roter Tropfen der Azokörper. Die Dampfdestillation dauert geraume Zeit, und ist es vielleicht empfehlenswert, gespannten Dampf in Anwendung zu bringen. Die Gesamtdampfdestillate wurden ausgeäthert. Der aus dem Äther hinterbliebene Abdampfrückstand wird zur Entfernung des Dibromanilins 2mal mit viel stark verdünnter Salzsäure ausgezogen. Aus dem Auszuge lässt sich dann leicht durch Alkalisieren, Ausäthern und Umkrystallisation des Rückstandes das unzersetzte Dibromanilin wiedergewinnen. Im Rückstande von dem salzsauren Auszuge finden sich dann wenige Decigramme des rohen Dibromazobenzols als chocoladenfarbige Krystallflitter. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man schön orangegelbe Nadeln vom konstanten Schmelzpunkte 96°, die in heissem Methyl- und Athylalkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind. Äther

und Aceton nimmt dieselben sehr leicht auf, und eignen sich diese Solventien deshalb nicht zur Umkrystallisation.

Analyse: 0,0704 Subst. gaben 0,1083 CO_2 + 0,0172 H_2O =
gefunden: 41,95 % C und 2,71 % H für $\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{Br}_2$
 N_2 berechnet 42,32 % und 2,32 % H.

Verhalten von Nitrosobenzol gegen Tribromanilin.

Nitrosobenzol und Tribromanilin vom S. P. 119° wurden in Eisessiglösung, genau wie beim Dibromanilin angegeben, erhitzt, jedoch konnte trotz mehrerer Versuche niemals die Bildung eines Azokörpers konstatiert werden. Das angewandte Tribromanilin lässt sich immer unverändert aus der durch Zersetzung des Nitrosokörpers verschmierten Reaktionsmasse zurückerhalten. Es zeigt sich also hier, dass stark saure Amine nicht glatt mit Nitrosobenzol reagieren, wie es die bisher erwähnten, stärker basischen Abkömmlinge des Anilins thaten.

Verhalten von Nitrosobenzol gegen Amidoazobenzol.

Kocht man aequimolekulare Mengen Nitrosobenzol und Amidoazobenzol vom Schmelzpunkte 126° in wenig Eisessig gelöst bis zum völligen Verschwinden der Nitrosfarbe und lässt dann die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich aus derselben ein dicker Kuchen von bronzeglänzenden, rötlichgrauen Blättchen ab, die in den meisten Solventien löslich sind. Aus kochendem Benzol und dann aus Aceton mit Hilfe von Tierkohle mehrmals krystallisiert, zeigen sie den Schmelzpunkt 167—168° und stellen dann hellorange gelbe Blättchen dar, die sich durch intensiven Bronzeglanz auszeichnen. Der Körper hat die Zusammensetzung $\text{C}_{18} \text{H}_{14} \text{N}_4$ und ist zu bezeichnen als Phenylendisazophenyl entsprechend:



¹⁾ *Nietzky* und *Diesterweg* erhielten auf anderem Wege eine Verbindung gleicher Zusammensetzung, sie fanden aber den Schmelzpunkt bei 98° (B. 21, 484). *Mills* findet den Schmelzpunkt des von ihm Dip. Diphenyldisazophenyl genannten Produktes wie ich bei 168—169° (J. Ch. Soc. London 67, 925 bis 33).

Das Ergebnis der Elementaranalyse war folgendes:

0,1563 Substanz ergaben $\text{CO}_2 = 0,4320$

$\text{H}_2\text{O} = 0,0737$ entsprechend:

gef. C. = 75,38% H = 5,24% für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4$

berechnet: C = 75,55% H = 4,89%,

N Bestimmung:

0,0683 Substanz gaben 12,6 N bei B. 710 mm und

T. = 23° entsprechend 19,73% gefunden; berechnet

29,58%.

Einwirkung von Metanitroanilin auf Nitrosobenzol.

Darstellung von Metanitroazobenzol.

Aequimolekulare Mengen von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ und Metanitroanilin werden in wenig Eisessig gelöst und bis zum Verschwinden der grünen Lösungsfarbe auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die zunächst aus siedendem Alkohole unter Zusatz von Tierkohle, dann mehrmals aus Ligroin und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert werden. So erhält man orangegelbe, glänzende, flache Nadeln vom konstanten Schmelzpunkte 96—97°¹⁾.

Anal y se:

0,1704 Substanz ergaben $\text{H}_2\text{O} = 0,0603 = 3,9\%$;

$\text{CO}_2 = 0,3950 = 63,2\%$ C.

berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_5$

H = 4% C = 63,2%

Einwirkung von Nitrosobenzol auf Pseudocumidin.

1,35 gr Pseudocumidin und 1,07 gr Nitrosobenzol zusammen in wenig Eisessig gelöst, werden bis zum völligen Verschwinden der Nitrosfarbe erwärmt. Am besten wendet man Rückflusskühlung an und erwärmt solange, bis die Kondensflüssigkeit in Gestalt farbloser Tropfen am Kühler abfließt. Dann giesst

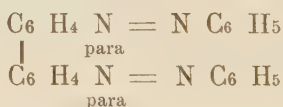
¹⁾ Bei 93° sintern die Krystalle zusammen.

man das Reaktionsprodukt in eine Krystallisationsschale und lässt den Eisessig im Vacuum abdunsten. Den schmierigen, dickflüssigen, braunschwarzen Rückstand unterwirft man der Dampfdestillation, es geht allmählich, aber sehr langsam, in dunkelrotes Öl über, welches sich zum Teil im Kühler festsetzt. Die Destillate äthert man aus und entfernt aus dem Kühlerrohr mittelst Äther das dort haftende, rote, zähe Öl. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen beim Abdunsten ein hellrotes Öl, welches selbst im Kältegemisch nur teilweise erstarrte. Das Öl wurde als Rohprodukt verbrannt, jedoch lieferte die Verbrennung keine gut stimmenden Werte, eine Reinigung des Produktes durch fraktionierte Vacuumdestillation, die vielleicht zweckdienlich wäre, konnte der geringen Menge des verfügbaren Rohöls wegen nicht in Anwendung gebracht werden. Doch dürfte in Anbetracht der Eigenschaften des Körpers und mit Rücksicht auf seine Bildungsweise das neue Produkt wohl als Pseudocumidinazobenzol von der Formel $C_6H_2(C_6H_5)_3N=N C_6H_5$ anzusprechen sein. Das Isomere des Pseudocumidins, das Mesidin, reagiert mit Nitrosobenzol analog. Auch hier erhält man als Schlussprodukt ein rotes Öl, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und wohl das Mesidinazobenzol sein dürfte. Ebenfalls ölig scheint der Azokörper zu sein, der aus Orthoanisidin und Nitrosobenzol entsteht, wenn man nach derselben Methode Nitrosobenzol und Orthoanisidin in Eisessig aufeinander wirken lässt. Bei der Reinigung dieses Körpers genügte die einfache Dampfdestillation nicht mehr, der ölige Azokörper geht erst über, wenn man mit gespanntem Wasserdampf von ca. 160° arbeitet.

Ein gut krystallisierendes Produkt dagegen ergab die

Einwirkung von Nitrosobenzol auf Benzidin.

Darstellung von Diphenyldiparadisazobenzol:



Zur Darstellung wird 1,8 gr Benzidin und 2,15 gr Nitrosobenzol bei gelinder Wärme in Eisessig gelöst und diese Lösung ungefähr eine halbe Stunde lang unter Rückflusskühlung im Sieden gehalten. Beim Erkalten scheiden sich dann braune Krystallmassen ab, die man mit Alkohol wäscht und absaugt. Das Produkt ist in Alkohol, selbst in der Siedehitze, sehr schwer löslich. Siedendes Benzol und Chloroform lösen es leichter. Leicht löslich ist das Produkt in Pyridin. Mit Pyridin unter Beifügung von Tierkohle umkrystallisiert, zeigt der Körper den konstanten Schmelzpunkt 225—226°. Aus Pyridinlösung krystallisiert er in Gestalt rotbrauner Blättchen mit nur geringem Metallglanz. Aus sehr viel heissem Ligroin umkrystallisiert, stellt er grosse, hellorange Blätter dar, die sehr elektrisch sind und intensiven, an Rauschgold erinnernden Glanz besitzen. Die Analyse ergab: aus 0,1252 Substanz: $\text{CO}_2 = 0,3644$ $\text{H}_2\text{O} = 0,0574$ entsprechend gefunden: C 79,37 %, H 5,08 % für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$ berechnet: C 79,55 %, H 4,97 %.

Verhalten des Nitrosobenzols gegen Alkalien und Wasser.

Verhalten gegen Alkaliaugen.

Suspendiert man etwas Nitrosobenzol in circa 8 % Natronlauge und überlässt diese Mischung längere Zeit, vielleicht einige Tage, sich selbst, so tritt langsame Gelbfärbung des Nitrosokörpers ein, und nach genügend langem Stehen ist der Nitrosobenzolgeruch fast völlig aus der Flüssigkeit verschwunden.

Zur genauen Untersuchung des Zersetzungs Vorganges wurde in folgender Weise verfahren:

3 gr Nitrosobenzol wurden mit 30 ccm 1 % wässriger Natronlauge eingeschmolzen. Schon beim Zuschmelzen des Druckrohres tritt langsame Gelbfärbung des Rohrinhaltes ein. Nach dreistündigem Erhitzen auf 100° zeigte das Rohr beim Öffnen keinen Gasdruck, sein Inhalt besteht aus einer braun-roten trüben Flüssigkeit, die deutlich nach Nitrobenzol und

Carbylamin riecht. Der Nitrosobenzolgeruch dagegen ist völlig verschwunden. Mit Chlorkalklösung, Eisenchlorid, Fehlingscher Lösung reagiert der Rohrinhalt nicht. Beim Ansäuern erleidet derselbe deutliche Trübung, die auf Zusatz von Natronlauge wieder verschwindet, ein Verhalten, welches für die Anwesenheit einer Substanz von saurem Charakter spricht. Die Gesamtmenge der alkalischen Flüssigkeit wurde zuerst erschöpfend ausgeäthert und Ausätherung und Rückstand getrennt untersucht.

A) Untersuchung der alkalischen Ausätherung.

Der braunrote Äther hinterlässt beim Abdunsten ein braunes Öl mit dem Geruch nach Carbylamin und Nitrobenzol. Zur weiteren Trennung wird der Ätherrückstand der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen. Das zuerst übergehende Destillat ist milchig trübe und scheidet kleine Öltröpfchen ab, die sich nach dem Ausäthern und Verdunsten des lösenden Äthers als Nitrobenzol erwiesen, wie durch eine Siedepunktsbestimmung nach Siwoloboffs ¹⁾ Methode festgestellt wurde.

Bei Fortsetzung der Dampfdestillation gingen später kleine Krystalle mit in die Vorlage, die sich durch die Lewinsche (so genannt nach ihrem Entdecker *Lewin*) Reaktion als Azoxybenzol verrieten ²⁾.

Der Schmelzpunkt der aus Petroläther umkrystallisierten Substanz liegt, wie für Azoxybenzol verlangt, bei 35°.

B. Untersuchung des wässerigen Rückstandes.

Die von der oben erwähnten, alkalischen Ausätherung getrennte Mutterlauge wurde mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Lösungs-

¹⁾ B. d. D. Ch. G. 19, 795.

²⁾ *Lewinsche* Reaktion, die für viele Azonykörper charakterische Erscheinung, dass die durch Erwärmen eines Azonykörpers mit Zinn und verd. Salzsäure erhaltene, filtrierte Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens frisch bereiteter Chlorkalklösung eine ziegelrote Färbung giebt. (In der chemischen Litteratur ist diese Reaktion bisher nicht veröffentlicht worden.)

mittels bleibt ein geringer, schmieriger, dunkelbrauner Rückstand. Derselbe scheint saurer Natur zu sein, da er sich in Natronlauge löst und auf Säurezusatz wieder fällt. Eine nähere Untersuchung dieses Rückstandes war bei der geringen Menge desselben unmöglich.

Die Einwirkung von Alkalien auf Nitrosobenzol wurde noch ein zweites Mal wiederholt; bei diesem Versuche wurde in verdünnt alkoholischer Lösung und ohne Wärmezufuhr bei gewöhnlichem Drucke gearbeitet. Die Anordnung des Versuches war folgende:

3 gr Nitrosobenzol wurden in 150 cbcm Alkohol gelöst und der Lösung 30 Tropfen 8% Natronlauge, die mit 200 cbcm Wasser vermischt waren, zugesetzt. Es tritt eine teilweise Ausscheidung von Nitrosobenzol ein, und die Farbe der Lösung schlägt aus Grün über Gelb ins Gelbrote über. Nach 48 stündigem Stehen war der Geruch nach Nitrosobenzol aus der Lösung fast völlig verschwunden, und eine dunkelgelbe Färbung des Niederschlages zu bemerken. Der abfiltrirte und aus Petroläther krystallisierte Niederschlag zeigt den Schmelzpunkt 36° , ist also reines Azonybenzol; seine Menge betrug 1,6 gr. Die vom Azoxybenzol abfiltrirte Flüssigkeit war von roter Farbe. Zur Entfernung des Alkohols wurde dieselbe etwas abgedunstet und dann ausgeäthert, nachdem sie mit Natronlauge alkalisiert worden war. Die alkalische Ausäthernng hinterlässt einen schmierigen, nach Carbylamin riechenden Rückstand, in dem noch etwas Azoxybenzol und vielleicht Spuren von Azobenzol nachweisbar waren. Die vom alkalischen Äther abgehobene, wässrige Mutterlauge wurde angesäuert und ebenfalls ausgeäthert, der Äther hinterlässt geringe Spuren eines schmierigen Öles, welches nicht mehr untersucht werden konnte.

Eine Bildung von Nitrobenzol war beim Arbeiten in verdünnt alkoholischer Lauge, wie aus Obigem ersichtlich, nicht zu beobachten, die Vermutung, dass durch die reduzierenden Wirkungen des alkoholischen Kalis die Bildung eines Oxyda-

tionsproduktes des Nitrobenzols verhindert würde, bestätigte auch ein zweiter, analoger Versuch, bei dem in rein alkoholischer Lösung gearbeitet wurde:

Hierzu wurden 0,5 gr Nitrobenzol in 30 ccm absoluten Alkohols gelöst, und zur Lösung 30 Tropfen alkoholischer Natriumlösung zugegeben. Die Farbe schlägt sofort ins Olivgrüne und nach einigen Minuten ins Rote über. Nach dreistündigem Stehen wurde der Alkohol bis auf 5 ccm abdestilliert, und die restierende Flüssigkeit ausgeäthert. Der Äther enthielt neben Spuren von Carbylamin und Azobenzol etwas ölige Schmiere und als Hauptprodukt 0,38 gr Azonybenzol. Nitrobenzol war wiederum nicht nachzuweisen.

Verhalten des Nitrosobenzols gegen Wasser.

1,5 gr reines Nitrosobenzol wurden mit 30 ccm H_2O in eine Einschmelzröhre gebracht und diese um die Einwirkung des Luftsauerstoffes auszuschliessen, mit Kohlensäure gefüllt. Nach dreistündigem Erhitzen auf 100° zeigte sich beim Öffnen der Röhre deutlicher Geruch nach Nitrosobenzol und Carbylamin. Der Röhreninhalt besteht aus einer hellgelblichen Flüssigkeit und einer dunkelbraunen ölig harzigen Ausscheidung. Öl und Wasserschicht wurden durch ein genässtes Filter getrennt. Im wässrigen Filtrate wurde weder durch Fehling'sche Lösung noch durch Eisenchlorid eine auf Phenylhydroxylamin zu deutende Reaktion sichtbar. Auch Chlorkalklösung gab in demselben keine Anilinreaktion. Die Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abgedunstet, wobei eine äusserst geringe Menge eines gelblichen, öligen, nach Carbylamin riechenden Rückstandes erhalten wurde, der nicht näher charakterisiert werden konnte. Der ölig-harzige Teil des Röhreninhaltes wurde mitsamt dem Filter in einen Rundkolben gegeben und der Dampfdestillation unterworfen, nachdem man sich überzeugt hatte, dass beim Schütteln des harzigen Öles mit Wasser kein Anilin an dasselbe abgegeben wurde. (Chlor-

kalkreaktion). Die zuerst übergehenden Parteen des Dampfdestillates sind trübe und setzen bald ölige Tröpfchen von charakteristischem Nitrobenzolgeruche ab. Bei länger fortgesetzter Destillation zeigen sich Krystallflitter, die sich schon teilweise im Kühler festsetzen. Auf einem Filter gesammelt und aus Petroläther umkrystallisiert, zeigen dieselben den charakteristischen Habitus der Azoxybenzolkrystalle, schmelzen bei 36° , geben *Lewin'sche* Reaktion und gehen mit Schwefelsäure infolge *Wallach'scher* Umwandlung in das isomere Oxyazobenzol über.

Es bilden sich also bei der Zersetzung des Nitrosobenzols mit Wasser dieselben Produkte wie bei der Einwirkung von Laugen auf das Nitrosobenzol, nur bedarf es im ersteren Falle längeren Erhitzens unter Druck.

Kondensationsversuch von Nitrosobenzol und Natriumacetat.

1 gr Nitrosobenzol, 2 gr wasserfreies Natriumacetat und 3 gr Essigsäureanhydrid wurden im Bombenrohr $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des abgekühlten Einschmelzrohres herrschte in demselben starker Gasdruck. Sein Inhalt bestand aus einer braunen Krystallmasse, die mit harziger Schmiere durchsetzt war. Der Gesamtrohrinhalt wurde mit Wasser in einen Kolben gespült und zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids 2 Stunden lang auf $50-60^{\circ}$ erwärmt. Nach Zusatz von etwas Schwefelsäure (um eventuelles Natriumsalz der erwarteten Säure zu zersetzen) wurde die gelbbraune wässrige Lösung von dem schmierig harzigen Rückstand abfiltriert. Das saure Filtrat wurde dreimal mit Äther extrahiert; aus dem Äther hinterbleibt eine ölige, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, die nach dreitägigem Stehen über Kali im Vacuum den Geruch nach Essigsäure verloren hat und nun ein gelbliches Öl darstellt, welches von wenigen, gelblich weissen Krystallen durchsetzt ist. Diese Krystalle lösen sich in Wasser

und erteilen demselben saure Reaktion. Ammoniak löst sie ebenfalls leicht. Ihre Lösung entfärbt Kaliumpermanganat und giebt anscheinend mit Silbernitrat ein Silbersalz. Der Rest der Krystalle wurde in Wasser gelöst und mitsamt der öligen Mutterlauge der Dampfdestillation unterworfen. Im Destillat befindet sich dann kein Körper von saurer Natur, nur scheint dasselbe eine geringe Menge eines gelben, öligen Produktes zu enthalten. Der sauer reagierende Rückstand von der Dampfdestillation wurde alkalisch gemacht und dann ausgeäthert. Der Äther enthält eine geringe Menge hellbraune Krystalle, die als Rohprodukt bei 107° schmelzen, und im heissen Wasser und hochsiedendem Ligroin löslich sind, Fehlingsche Lösung scheint nicht von demselben reduziert zu werden. Der wässerige Rückstand obiger Ausätherung wurde nach dem Ansäuern nochmals ausgeäthert. Dieser Äther hinterlässt geringe Mengen eines braunen, schmierigen Öles und winzige Spuren einer krystallisierenden Substanz; der sehr schlechten Ausbeute wegen mussten diese Kondensationsversuche am Nitrosobenzol zur Zeit abgebrochen werden, sollen aber mit reichlicherem Material wieder aufgenommen werden.

Verhalten des Nitrosobenzols gegen konz. Schwefelsäure.

Konzentrierte, reine Schwefelsäure löst den Nitrosokörper mit schöner, tiefroter Farbe. Giesst man die rote Lösung in viel Wasser, so fallen sofort schön gelbe, krystallinische Flocken aus. Bei den Darstellungsversuchen dieses Körpers wurde anfangs fein gepulvertes Nitrosobenzol in konz. Schwefelsäure bei 0° Temperatur eingetragen und dann wie entstandene Lösung auf Eis gegossen. Diese Darstellungsmethode ist im kleinen brauchbar, für grössere Mengen jedoch ziemlich mühsam, weil das Eintragen des Nitrosobenzols nur in winzigen Mengen auf einmal erfolgen darf, da sonst der eingetragene Nitrosokörper zum Schmieren neigt und dann nicht völlig mit

Schwefelsäure in Lösung geht. Einige Versuche zur bequemerer Herstellung des neuen Produktes führten zur folgenden Vorschrift, die es gestattet, das Nitrosobenzol in wenigen Minuten in den gelben Körper überzuführen.

Darstellung des p Mononitrosodiphenylhydroxylamins und einiger Derivate.

5 gr Nitrosobenzol werden in der nötigen Menge lauwarmen Eisessigs (bei circa 40°) gelöst und die noch eben warme Lösung unter stetem Rühren tropfenweise in das 4 bis 5 fache Volumen konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Eintragung der Nitrosolösung muss besonders anfänglich mit grosser Vorsicht geschehen, nachher schadet etwas schnelleres Eintragen nicht mehr. Dabei sorgt man durch energische Kühlung, dass während der Reaktion stets die Temperatur auf 20—25° bleibt. Jedenfalls darf die Erwärmung nicht über 30° hinausgehen. Zu starke Kühlung bis auf 0° ist auch nicht vorteilhaft, da sich dann aus dem Eisessig beim Eintropfen krystallinisches Nitrosobenzol abscheidet, welches leicht in Berührung mit der Schwefelsäure verschmiert und so eine dunklere Färbung des Schlussproduktes bedingt. Ist alles Nitrosobenzol eingetragen, so lässt man die Flüssigkeit noch 15 Minuten stehen und giesst nun die völlig klare, eventuell durch Glaswolle filtrierte, dunkelrote Lösung auf Eisstücke, deren Menge man so wählt, dass die Temperatur des Gemisches nur wenig über den Nullpunkt steigt. Dabei scheidet sich nach einiger Zeit ein dunkelgelber Körper in grossen Krystallflocken ab. Man giebt noch Wasser bis zur völligen Füllung hinzu, trennt das Produkt auf der Nutsche von der Mutterlauge und wäscht es mit Wasser gut aus.

Das dunkelgelbe Rohprodukt ist feinkrystallinisch und fast chemisch rein. In heissem Alkohol löst es sich ziemlich leicht mit brauner Lösungsfarbe. Etwas schwerer geht es mit siedendem Chloroform und Aceton in Lösung, kalt lösen letztere Solventien es sehr schwer. Auch siedendes Benzol, Ligroin,

Äther lösen den Körper nur sehr schwer. Wasser löst ihn in der Siedehitze, wenn auch schwer; doch kann man immerhin das Produkt aus Wasser umkrystallisieren, es scheidet sich dann beim Erkalten der Lösung in Form messinggelber Blättchen ab, die intensiven Bronzeglanz zeigen und stark am Glase adhäreren. Zur Reinigung des Körpers empfiehlt es sich, denselben aus nicht zu starkem, circa 65 % Alkohol mehrmals umzukrystallisieren, oder aber denselben in warmem Aceton zu lösen und mit Wasser auszuspitzen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt über 95 %, wobei die geringe Menge, die in der Mutterlauge bleibt und durch Schütteln mit Chloroform derselben, wenn auch meist verschmiert, entzogen werden kann, nicht mitgerechnet wurde.

Das aus Alkohol gereinigte Produkt stellt tombak- bis messing-gelbe Krystallblättchen dar, die bei 147 bis 152° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen; der Schmelzpunkt differiert, je nachdem man das Heizbad schnell oder langsam erwärmt.

Die Elementaranalyse ergab:

angew. Subst.	0,1609;	0,0979;	0,12115;	0,12375
gef. C O ₂ :	0,3932;	0,2426;	0,3018;	0,3046
„ H ₂ O :	0,0669;	0,0438;	0,0505;	0,0555
„ % C :	66,64 %;	67,58 %;	67,93 %;	67,12 %
„ % H :	4,62 %;	4,45 %;	4,63 %;	4,90 %

die volumetrische Stickstoffbestimmung:

Subst.:	0,1012;	B. 717 mm,	T. 15,5 °;	ebcm N=12,3 %	N=13,38 %
„	0,1571;	„ 723	„ 17 °	„ N=18,9 %	N=13,24 %

Die Analyse deutet auf einen Körper von der Zusammensetzung C₆ H₅ N O resp. auf ein Polymeres desselben, denn

berechnet für	C = 67,32;	H = 4,67	N = 13,08
gefunden (Durchsch.)	C = 67,22;	H = 4,74	N = 13,31.

Eine Molekulargewichtsbestimmung mit Eisessig als Lösungsmittel auf kryoskopischem Wege ergab die Werte:

208 212 216

Durchschnitt: 212

berechnet: 214 für $C_{12}H_{10}N_2O_2$.

Der Körper hat also die doppelte Molekulargrösse wie das Nitrosobenzol, entspricht also der procentischen Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2O_2$.

Gegen Alkalien ist das Verhalten des gelben Produktes sehr bezeichnend. Es löst sich leicht in verdünnter, wässriger Kali- oder Natronlauge, Ammoniak, Ammoncarbonat, Natriumcarbonat und stets mit roter Lösungsfarbe. Die Reaktion seiner wässrigen Lösung ist neutral. Kaliumpermanganat wird durch die alkalische Lösung fast sofort entfärbt, ebenso verschwindet beim Zugeben von Bromlösung der Bromgeruch bald. Fehling'sche Lösung wird nicht merklich reduziert, dagegen bildet seine Lösung in äquivalenter Natronlauge auf Zusatz von Silbernitrat intermediär einen rotbraunen Niederschlag, der aber sofort schwarz wird.

Dieses anscheinend sehr zersetzliche Silbersalz wurde zu gewinnen versucht.

0,5 gr des gelben Produktes wurden mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Natriumalkoholatlösung versetzt (nicht ganz ein Atom Natrium auf ein Molekül des gelben Körpers, so dass also kein überschüssiges Alkali vorhanden sein konnte. Dieser Lösung wurde dann unter guter Eiskühlung die äquivalente Menge Silbernitratlösung zugesetzt. Es bildet sich ein rotbrauner Niederschlag, der aber sofort sich zu schwärzen beginnt, und noch ehe er abgesaugt werden konnte, vollkommen zersetzt war.

Etwas aussichtsreicher schien die Darstellung des Bleisalzes zu sein:

Es wurde auch hier wiederum 1 gr des Körpers mit der äquivalenten Menge Natriums in Alkohol in Lösung gebracht

und die filtrierte Lösung mit der äquivalenten Menge alkoholischer Bleizuckerlösung vermischt. Sofort scheidet sich eine rotbraune Fällung ab, die wahrscheinlich das Bleisalz des Körpers darstellt. In Solventien ist das Produkt unlöslich. Bis 250° erhitzt, tritt noch keine Schmelzung ein. Leider verliert das Salz beim Trocknen stets an Gewicht, sodass eine Analyse der Zersetzlichkeit wegen unausführbar war. Auch andere Metallverbindungen darzustellen gelang nicht, ebenso konnten aus den roten Alkalilösungen die betreffenden Alkalisalze nicht in fester Form abgeschieden werden. Da aber aus dem Verhalten gegen wässrige Alkalien eine Hydroxylgruppe anzunehmen war, wurden Versuche zur Esterifizierung der Gruppe unternommen.

Der Erfolg war anfangs nicht günstig; denn sowohl die zahlreichen Versuche, einen Methylester zu erlangen, wie auch die mehrmals versuchte Einführung des Benzoylrestes in den Atomkomplex gelangen nicht. Die Endprodukte waren stets trotz der vielseitigsten Abänderung der Reaktionsbedingungen schmierig und konnten nicht weiter gereinigt werden. Nur mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung giebt das gelbe Produkt ein gut krystallisierendes Derivat, wenn man in folgender Weise verfährt.

2 gr des Körpers vom S. P. 149° werden in 20 cbcm 8% Natronlauge gelöst, dann setzt man noch 20 cbcm H_2O und kleine Eisstücke zu, so dass die Temperatur nur wenig über 0° steigen kann. Fügt man dann 40 Tropfen Benzolsulfochlorid hinzu, und schüttelt eine Zeitlang energisch durch, so fällt ein körniges, dunkelgelbes Produkt aus, welches abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Die Mutterlauge versetzt man nochmals mit etwas Natronlauge und einigen Tropfen Benzolsulfochlorid, wodurch man eine nochmalige geringe Menge des Benzolsulfoproduktes erhält. Gesamtausbeute 3.5 gr Rohprodukt. Der Körper ist in Alkohol leicht, in hochsiedendem, heissen Ligroin mässig löslich und unter-

scheidet sich schon durch seine Löslichkeit in Ligroin scharf von seinem Ausgangsprodukte. Aus Alkohol und Ligroin abwechselnd krystallisiert, zeigt er den konstanten Schmelzpunkt 136° . Das Produkt ist nadelförmig krystallisiert und von tief orangegelber Farbe. Alkalien verseifen es in der Kälte nicht, nur beim Erwärmen mit wässriger Natronlauge tritt Rotfärbung ein. Die Elementaranalyse ergab die Werte:

gef. C = 60,51; 61,53 %

„ H = 4,30; 4,63 „

„ S = 13,71; 13,67 „

„ N = 11,88; 11,82 „

berechnet für $C_{18}H_{14}O_4N_2S = 354$ C = 61,01 %;

H = 3,95 %; N = 7,90; S = 9,03 %.

Die gefundenen Werte stimmen also nicht auf das hypothetische Benzolsulfoprodukt, d. h. auf einen Körper, in dem ein H Atom des Komplexes $C_{12}H_{10}N_2O_2$ durch den Rest $C_6H_5SO_2$ ersetzt ist. Gelegentlich soll mit neuer Substanz die Aufdeckung der Konstitution dieses Produktes nochmals versucht werden.

Ein besseres Resultat ergaben die Versuche zur Einführung des Acetylrestes. Man gelangt nach folgendem Verfahren leicht zu einem Acetylprodukt.

Das scharf getrocknete und fein gepulverte Material wird ohne Erwärmen mit soviel Essigsäureanhydrid geschüttelt, wie gerade zur Lösung reicht. Verkorkt man nun das Kölbchen und lässt dasselbe ruhig stehen, so bemerkt man nach einiger Zeit Abscheidung von dunkelbraunen Krystallen. Man wartet noch 24 Stunden, saugt dann die Krystallmengen ab und wäscht sie mit Wasser aus. Eine zweite Ausbeute, die nicht so rein ist, gewinnt man aus der Mutterlauge durch vorsichtiges Zuspitzen von Wasser und Abwarten der Krystallisation.

Eine Acetylierung gelingt auch schon beim einfachen Suspendieren des scharf getrockneten Ausgangsmaterials in wenig Essigsäureanhydrid. Man lässt auch hier das Anhydrid

einige Stunden einwirken und unterstützt die Reaktion durch häufiges Umschütteln. Die Acetylverbindung ist deutlich krystallinisch, von schön dunkelgelber bis hellbrauner Farbe und unterscheidet sich vom Ausgangsmateriale schon durch die relativ leichte Löslichkeit in heissem Benzol. Ihre Löslichkeit in organischen Solventien ist überhaupt grösser wie die der Muttersubstanz. Rein schmilzt die Acetylverbindung bei $157-158^{\circ}$. Ihre alkoholische Lösung in verdünnte Ammoncarbonatlösung getropft, giebt nicht sofort eine Rotfärbung, wie die gleiche Lösung des Ausgangsmaterials, doch ist das Acetylprodukt immerhin leicht verseifbar, denn in der Kälte tritt schon bei längerer Einwirkung von sehr verdünnter Alkalilösung auf die Acetylverbindung Rotfärbung ein, sofort aber zeigt sich dieses Zeichen der Verseifung beim Erhitzen einer solchen schwach alkalischen Lösung.

Die Elementaranalyse ergab:

Substanz: 0,1632; CO_2 : 0,3939; H_2O : 0,0735
die Stickstoffverbrennung:

aus — 0,09550 N — 10 ccm. bei B 723 mm bei 21°C ,
entsprechend:

$\text{N} = 11,19\%$ $\text{C} = 65,82\%$, $\text{H} = 5,00\%$; berechnet:

$\text{N} = 10,93\%$ „ $\text{C} = 65,60\%$ „ $\text{H} = 4,68\%$ „

für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$.

Der Nachweis, dass der untersuchte Körper thatsächlich ein Acetylderivat ist, wurde durch den Nachweis der Essigsäure gebracht, indem das Produkt mit reiner Natronlauge verseift wurde und dann die mit H_2SO_4 angesäuerte Lösung der Dampfdestillation unterworfen wurde. Das Dampfdestillat reagierte alsdann sauer, giebt mit Eisenchlorid Rotfärbung und mit Silbernitrat eine Fällung von Silberacetat. Hier sei noch bemerkt, dass sich die Acetylverbindung schon bei längerem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler spurenweise verseift, denn als man ein so behandeltes Acetylprodukt mit

Wasserdampf destillierte, zeigte das betreffende Destillat schwache, aber deutlich saure Reaktion.

Aufklärung über die Konstitution des gelben Körpers von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2O_2$ ergab erst die

Reduktion der Verbindung $C_{12}H_{10}N_2O_2$.

3 gr des Körpers werden fein gepulvert und mit 550 ccm Wasser am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dann werden portionenweise 12 gr Zinkstaub eingetragen. Die Masse gerät ins Wallen, und unter Wasserstoffentwicklung geht die gelbe Lösungsfarbe der Flüssigkeit allmählich in Hellviolett über, wobei sich an den Wandungen des Kolbens ein violettblaues, schmieriges Öl anhängt. Die trübe, hellviolette Lösung wird dann heiss vom Zinkschlamm abgesaugt und letzterer mit heissem Wasser nachgewaschen. Im Filtrate waren Substanzen von reduzierenden Eigenschaften, wie ein Versuch mit *Fehling'scher* Lösung zeigte, nicht anwesend. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert:

Ausätherung A.

Dann wurde in die wässrige restierende Schicht bis zur Sättigung Kohlensäure ¹⁾ eingeleitet und letztere, die allmählich blaue Farbe annahm, ebenfalls ausgeäthert:

Ausätherung B.

Dieselbe hinterliess beim Eindunsten etwas schmierigen, violetten Rückstand, der weder mit Eisenchlorid noch mit Dichromat Chinongeruch zeigte, also kein p-Amidophenol sein konnte.

Ausätherung A.

Dieselbe wurde über Kali getrocknet und abgedunstet. Der violette Rückstand wurde zweimal mit 30 ccm Wasser, dem 5 gr verdünnte Schwefelsäure zugesetzt war, ausgekocht und der Auszug siedend heiss filtriert. Es scheiden sich beim

¹⁾ Zur Gewinnung von eventuellem p-Amidophenol.

Erkalten weisse, oberflächlich violettgefärbte Krystalle ab. Dieselben ergaben mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Tierkohle umkrystallisiert, 0,7 gr eines schönen, krystallisierten Körpers vom Schmelzpunkte 245°. Er schien seinem physikalischen und chemischen Verhalten nach das Sulfat des p Amidodiphenylamins zu sein, und in der That ergab ein aus der käuflichen Base hergestelltes Sulfat den gleichen Schmelzpunkt 245°. Zur Abscheidung der freien Base wurde das Reduktionsprodukt in heissem Wasser gelöst und zur siedenden Lösung Ammoniak im Überschusse gegeben. Beim Erkalten scheiden sich dann feine Krystallflitter ab, die hellviolette Färbung zeigen. Die Mutterlauge mit den Krystallen wurde ausgeäthert. Der Äther hinterlässt beim Eindunsten einen violetten Rückstand, der mit siedendem Petroläther ausgezogen wurde. Beim Erkalten scheiden sich aus diesem weisse Krystalle vom Schmelzpunkte 74 bis 75° aus.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

$N = 7,5$ cbcm aus 0,0539 Substanz bei 16° und 724 mm B. entsprechend 15,41 gefunden % N.

berechnet 15,21 für $C_{12} H_{12} N_2$.

Das einzigste Reduktionsprodukt, welches bei obigem Prozesse erhalten wurde, war also p Amidodiphenylamin. Der Körper vom S. P. 147—152 und der Formel $C_{12} H_{10} N_2 O_2$ muss in Anbetracht seiner glatten Reduzierbarkeit zu p Amidodiphenylamin ein Mononitrosodiphenylhydroxylamin sein¹⁾ von der Formel:



Oxydationsversuche am Paramononitrosodiphenylhydroxylamin.

Zur Verwandlung der Nitrosogruppe dieses Körpers in eine Nitrogruppe wurde eine ganze Reihe Versuche angestellt, und zwar wurden als Oxydationsmittel angewandt: Eisenchlorid,

¹⁾ vergl. auch den theoret. Teil dieser Arbeit.

Ferrieyankalium, Permanganat, Chromsäure, Salpetersäure, alle in der Weise, dass ein verfügbares Sauerstoffatom auf ein Molekül des Nitrosodiphenylhydroxylamins einwirken konnte. Die Oxydationsmittel wirken auch auf den Körper ein, doch resultieren auch hier wiederum nur verschmierte Produkte, die trotz aller Mühe nicht zu reinigen waren. Später wurde noch die Einwirkung von gasförmiger HNO_2 und von flüssigem Stickstofftetroxyd auf in Äther aufgeschwemmtes oder in Benzol gelöstes Nitrosodiphenylhydroxylamin versucht. Mit gasförmiger, salpetriger Säure wurde auch auf diese Weise ein Produkt von hellorangegelber Farbe erhalten, welches analysiert wurde. Die Analysenwerte gaben jedoch keine verwendbaren Zahlen; da der Schmelzpunkt der Substanz auch kein konstanter war, sondern von Krystallisation zu Krystallisation schwankte, darf vielleicht angenommen werden, dass die gasförmige salpetrige Säure mit Mononitrosodiphenylhydroxylamin ein Gemenge verschieden weit nitrierter Produkte erzeugt, die wohl nicht zu trennen sind.

Verhalten von Nitrosodiphenylhydroxylamin gegen HCl und H_2SO_3 .

Auf die ätherische Lösung des Produktes wurde sowohl gasförmige schweflige Säure als auch gasförmige Salzsäure längere Zeit einwirken gelassen, jedoch blieben beide ohne Wirkung. Aus dem Äther wurde nur verschmiertes Ausgangsmaterial zurückerhalten, das nach dem Reinigen wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt 148° zeigte.

Verhalten von Nitrosobenzol gegen schweflige Säure.

1,5 gr Nitrosobenzol werden mit 50 cbcm bei 0° gesättigter schwefliger Säure in eine Druckflasche eingeschlossen. Nach 5 Stunden langem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur enthielt die Druckflasche eine schmutzigbraune Flüssigkeit und einen reichlichen harzigen Bodensatz. Der Inhalt war von saurer

Reaktion und noch stark nach schwefliger Säure. Zur Entfernung der letzteren wurde durch die Flüssigkeit längere Zeit ein starker Luftstrom durchgesaugt, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd vollkommen verschwunden war. Alsdann wurde das Gesamtreaktionsprodukt alkalisch gemacht und solange der Dampfdestillation unterworfen, bis das Filtrat völlig klar und keine Diazoreaktion mehr ergab. Es bleiben nunmehr zwei Untersuchungsobjekte:

A. Das Dampfdestillat.

B. Der Rückstand.

Das Dampfdestillat A.

noch deutlich nach Nitrobenzol und reagierte auf Chlorkalklösung mit violettblauer Farbe; bei fortgesetzter Dampfdestillation schieden sich im Kühler Krystallfitter ab, die aus Ligroin umkrystallisiert die charakteristische Gestalt der Azoxybenzolkrydstalle zeigten. Zur Trennung der im Destillate enthaltenen Körper wurde dasselbe angesäuert und dann ausgeäthert. Der aus hellgelblichen Krystallen und wenigen Öltröpfchen bestehende Rückstand wurde wiederum der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen; das zuerst übergehende Dampfdestillat enthielt Nitrobenzol, das spätere Azoxybenzol, wie durch die *Lewin'sche* Reaktion einwandfrei nachgewiesen wurde. Der saure wässerige Rückstand von der oben untersuchten Ausätherung wurde alkalisch gemacht und ebenfalls mit Dampf behandelt. In diesem Dampfdestillat findet sich nun Anilin, wie durch Diazo- und Chlorkalkprobe bewiesen wurde.

B. Der Rückstand

von der untersuchten Dampfdestillation ist von blauröther Farbe und ziemlich schmierig. Mit Wasser verdünnt und längere Zeit mit Tierkohle gekocht, ergiebt es ein klares, hellgelbliches Filtrat. Dasselbe auf wenige Kubikcentimeter eingedampft, zeigt nach dem Ansäuern beim Abkühlen zwar nur Spuren von Krystallen, doch beweist das chemische Verhalten der Lösung

mit Sicherheit die Anwesenheit von Sulfanilsäure. Diazotiert man nämlich dieselbe und fügt dann salzsaures Dimethylanilin zu, so bildet sich eine tiefdunkelrote Lösung, die auf Zusatz von Natronlauge das Natriumsalz des Helianthins als orangegelben Niederschlag ausfallen lässt. Auf Zusatz von Bromwasser zur Sulfanilsäurelösung entsteht ferner der charakteristische, flockige, weisse Niederschlag von Tribromanilin.

Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitrosobenzol bilden sich also: Nitrobenzol, Azoxybenzol, Anilin und Sulfanilsäure.

Letztere ist nur das Umlagerungsprodukt einer Sulfaminsäure. Bei nachfolgend beschriebenen Versuche gelang es, die Sulfaminsäure direkt nachzuweisen, indem einfach anstatt freier, schwefliger Säure, die die Umlagerung der Sulfaminsäure begünstigt, Natriumbisulfitlösung mit Nitrosobenzol in Reaktion gebracht wurde.

Der Versuch gestaltet sich dann so:

1,5 gr Nitrosobenzol, 10 ccm Wasser und 50 gr Natriumbisulfitlösung werden in einer Druckflasche 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen enthält die Flasche eine bräunliche, trübe Flüssigkeit, die nach Nitrobenzol und schwefliger Säure riecht. Nach dem Alkalisieren wird das Reaktionsprodukt zur Entfernung aller eventuellen Basen (Anilin) sowie von Nitrobenzol und Azoxybenzol erschöpfend ausgeäthert. Der wässrige Rückstand dieser Ausätherung muss die gebildete Sulfaminsäure enthalten.

Der genaue Nachweis derselben gründet sich auf die Löslichkeit des sulfaminsauren Baryts und seine Zersetzlichkeit beim Kochen in Schwefelsäure, Anilin und schwefelsaurem Baryt. Man fällt deshalb nach Zusatz von wenig Salzsäure die verdünnte, die Sulfaminsäure haltende filtrierte Flüssigkeit in der Kälte mit überschüssigem Chlorbaryum vollkommen aus und erhält so nach dem Filtrieren eine klare Flüssigkeit, die eine Lösung des phenylsulfaminsauren Baryts darstellt. Setz

man nun noch etwas Salzsäure zu und kocht kurze Zeit, so bildet sich bald eine neue Fällung von Bariumsulfat, d. h. so zerfällt das sulfaminsaure Salz, wie bekannt, in Anilin und Schwefelsäure. Letztere zeigt sich durch die beim Kochen der klaren Lösung eintretende, erneute Fällung von Bariumsulfat, ersteres lässt sich durch Ausäthern der Flüssigkeit gewinnen und durch die Chlorkalkprobe und Diazoreaktion nachweisen.

Verhalten des Nitrosobenzols gegen Salzsäure.

1. Einwirkung von wässriger Salzsäure auf Nitrosobenzol.

8,0 gr feinst gepulvertes Nitrosobenzol werden bei einer Temperatur von -5° in 200 ccm reiner konzentrierter Salzsäure unter energischem Rühren langsam (nur ganz kleine Mengen auf einmal) eingetragen. Die Flüssigkeit überlässt man nach dem Eintragen der letzten Nitrosobenzolmenge noch 3 Stunden sich selbst. Man erzielt so eine rote Lösung, die noch eine geringe Menge eines schmierigen, schwarzblauen, teilweise krystallinischen Bodensatzes enthält.

Derselbe wurde abfiltriert. Es bleiben zur Untersuchung nun A. der Rückstand, B. die rote Lösung.

A. Untersuchung des Rückstandes.

Der Rückstand, der noch deutlich nach Nitrosobenzol riecht, ist von blauschwarzer Farbe, krystallinisch und mit einem schmierigen Öl durchsetzt. Gesamtmenge 0,45 gr. Mit stark verdünnter, kalter Salzsäure extrahiert, bleibt ein grünblauer Rest zurück, der mit blaugrüner Farbe in heissem Alkohol teilweise gelöst werden konnte, beim Erkalten des Lösungsmittels sich jedoch nicht wieder abschied. Auf Zusatz von Wasser fällt aus dieser alkoholischen Lösung eine blaue, ölige Schmiere aus, die nicht näher untersucht werden konnte. Der erhaltene, salzsaure Auszug des blauen Rückstandes giebt mit Eisenchlorid Chinongeruch. Nach dem Ausäthern der sauren Flüssigkeit bleiben im Äther geringe Spuren eines Produktes,

welches diazotiert R Salz kuppelt. Die wässrige Mutterlauge wurde alkalisch gemacht und wiederum mit Äther geschüttelt. Dieser Äther hinterliess beim Abdunsten einen geringen, braunen, schmierigen Rückstand, der mit Petroläther extrahiert, Spuren von weissgelben Krystallen hinterliess, die in Wasser + HCl löslich und diazotiert R Salz mit roter Farbe kuppelten. (Chloranilin?) Der wässrige Rückstand von dieser alkalischen Ausätherung wurde dann noch mit Kohlensäure gesättigt und wieder mit Äther extrahiert. Der Äther war rotviolett und hinterlässt geringe Menge von violetter Schmiere, die zwar mit alkal. Naphthollösung blaue Färbung ergab, sonstige Amidodphenolreaktionen jedoch nicht zeigte.

Der untersuchte Rückstand besteht also ausser Farbstoff aus verschmiertem, unzersetztem Nitrosobenzol und Spuren von primären Basen. Möglicherweise enthält er auch noch ein p Amidophenol, doch sind jedenfalls die vorhandenen Mengen desselben sehr gering.

B. Untersuchung der vom blauen Rückstand A abfiltrierten roten salzsauren Lösung B.

Die durch Glaswolle filtrierte conc. salzsaure rote Lösung wird auf Eis gegossen und die achtfache Menge Wasser zugegeben. Sofort beginnen sich weissliche, teilweise etwas bläulich gefärbte Flocken auszuscheiden, deren Abscheidung noch längere Zeit fort dauert. Nach 12 Stunden werden dieselben auf einem Filter gesammelt.

α Untersuchung der Flocken.

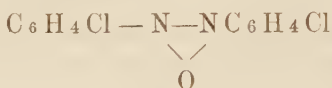
Die Flocken sind gelblich weiss mit etwas blauer Oberfläche. In Alkohol sind sie kalt sehr wenig löslich, heisser Alkohol, siedender Eisessig, Aceton, Petroläther lösen sie leicht. Die Flocken wurden dreimal aus heissem Alkohol, zweimal aus siedendem Eisessig und wiederum aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Das nun reine Produkt zeigte sich dann als hellgelbe Nadelchen vom konstanten Schmelzpunkte 146—147°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol kommt dieser Körper in

wolligen, zu grossen Flocken vereinigten Nadeln gleich nach dem Filtrieren der konzentrierten Lösung mit gelblich-weisser Farbe heraus, und erstarrt das Gesamtfiltrat bei völligem Erkalten zu einem Krystallbrei. Das reine Produkt ergab bei der Analyse: gef. C = 53,93 H = 3,00 N = 10,49 Cl 26,59 %

berechnet für $C_{12}H_8N_2OCl_2$

C = 53,94 H = 3,08 N = 10,45 Cl 26,56 %

Der analysierte Körper muss hiernach ein Dichlorazoxybenzol sein von der Formel:



β Untersuchung des Filtrates.

Die von den untersuchten Flocken abfiltrirte, wässrige, salzsaure Flüssigkeit (siehe oben) wurde ausgesalzen, dabei schieden sich wiederum weissliche Flocken ab. Dieselben wurden abfiltrirt und Flocken (β₁) und Filtrat (β₂) getrennt untersucht.

β₁ Untersuchung der 2^{ten} flockigen Ausscheidung.

Dieselben wurden mit sehr verdünnter, lauwarmer Salzsäure ausgezogen und der gelbliche, krystallinische Rückstand abfiltrirt. Derselbe wurde als Dichlorazoxybenzol erkannt, welches nach 2 maliger Krystallisation aus Alkohol konstant bei 154,5° schmolz. Das salzsaure Filtrat wurde mit Bicarbonat alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Aus dem gelbbraunen Äther bleibt ein schmieriger Rückstand, der weder *Fehling'sche* Lösung reduziert, noch mit Eisenchlorid Nitroso-geruch entwickelt, also kein Hydroxylamin sein kann. Aus Petroläther umkrystallisiert zeigt er hellrosa Krystallnadeln, die diazotiert R Salz kuppeln. Dieselben werden mit wenig Wasser in einem Kolben gespült, 3 Tropfen verdünnter Salzsäure zugefügt und nun der Dampfdestillation solange unterworfen, bis das Dampfdestillat keine Rotfärbung mit R Salz nach dem Diazotieren mehr giebt, also keine Amine mehr enthält. Das Dampfdestillat ist zuerst trübe, bei längerem

Stehen scheiden sich schöne, farblose Krystallfitter im Destillat und im Kühlrohr ab, die gesammelt und aus Wasser umkrystallisiert den Schmelzpunkt $62,5^{\circ}$ zeigen, der auch beim Umkrystallisieren konstant bleibt. Ein in demselben Bade verglichenes Dichloranilin zeigte genau gleichen Schmelzpunkt und auch dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Wie zu erwarten, zeigt der Körper vom Schmelzpunkt $62,5^{\circ}$ die Reaktionen der primären Amine und giebt beim Glühen mit Kalk, Auslaugen des Glührückstandes und Zufügen von Silbernitrat zur salpetersauren Lösung, Chlorsilberfällung. Das Produkt ist also mit Sicherheit als Dichloranilin anzusprechen. Der saure, blauschwarze Rückstand von der Dampfdestillation wurde alkalisiert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand hinterlässt noch Spuren einer primären Base, die vielleicht ein Monochloranilin sein dürfte. Anilin kann die Base nicht sein, da der wässerige Auszug keine Chlorkalkreaktion giebt. In den blauvioletten wässerigen Rückstand, der nach dem Na O II Zusatz und Ausäthern hinterbleibt, wurde dann noch Kohlensäure eingeleitet und nach der Sättigung nochmals ausgeäthert. Aus diesem Äther hinterbleibt etwas braune Schmiere, die mit heissem Wasser ausgezogen wurde. In diesem Auszuge scheinen noch geringe Spuren von einem p Amidophenol enthalten zu sein, da derselbe mit Natroncarbonat geschüttelt, allmählich blau wird und ebenfalls mit alkalischer Naphthollösung Blaufärbung zeigt, die auf Zusatz von Ferricyankalium blauschwarz wird.

β2. Untersuchung des Filtrates.

Das saure Filtrat von den ausgesalzenen Flocken (siehe vorher) wurde mit $\frac{3}{4}$ Liter Äther ausgeschüttelt und Ausätherung und wässerige Flüssigkeit getrennt untersucht.

A. Ausätherung (saure).

Abgedunstet hinterlässt dieselbe einen gelben, krystallinischen Rückstand, der im heissen Alkohol, heissem Benzol, heissem Ligroin, Eisessig ziemlich leicht löslich ist, dagegen von kaltem Alkohol nur wenig aufgenommen wird. Dreimal

aus Alkohol unkrystallisiert, schmelzen die nadelartigen Krystalle bei 154° konstant. Dieses Produkt gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem Dichlorazoxybenzol, wie es oben durch direkte Fällung der salzsauren Nitrosobenzollösung mit Wasser erhalten wurde. Doch zeigt dieses Produkt den Schmelzpunkt 154° (konstant), wohingegen ersteres vergleichsweise in demselben Bade erhitzt, ebenfalls konstanten Schmelzpunkt bei 146 aufwies. Dass das letzte Produkt vom Schmelzpunkt 154° ebenfalls ein Dichlorazoxybenzol ist, bewies ferner die Chlorbestimmung.

Denn:

0,07310 Substanz ergaben 0,0778 Chlorsilber entsprechend Cl gefunden 26,32 %

berechnet 26,59 % für $C_{12} H_8 N_2 O Cl_2$

Das Produkt ist also sicherlich ein Dichlorazoxybenzol und identisch mit dem von *Laubenheimer*¹⁾ dargestellten und ebenso benannten Körper, dessen Schmelzpunkt dieser Autor zu 155° angiebt.

Wie sich die Differenz im Schmelzpunkt dieses Körpers gegen den anderen vom S. P. 147,0 und andere unten beschriebene vom S. P. 150 erklärt, ob durch Auftreten von Isomeren, möchte ich dahingestellt lassen; jedenfalls gaben die bei den verschiedensten Reaktionsbedingungen²⁾ erhaltenen Körper mit stets verschiedenem Schmelzpunkte alle auf dieselbe prozentische Zusammensetzung stimmende Analysen, so dass die Annahme vielleicht nicht ungerechtfertigt erscheint, dass die analysierten Substanzen Gemische isomerer Körper sind, die isomorph und als solche durch Krystallisation nicht zu trennen sind.

¹⁾ B. 8, 1626.

²⁾ Wurde mit alkoholischer Salzsäure gearbeitet, so resultiert ein $C_{12} H_8 N_2 O Cl_2$ vom S. P. 151, wurde HCl auf Nitrosobenzol in Chloroform einwirken lassen, ein $C_{12} H_{18} N_2 O Cl_2$ vom konstanten S. P. 140—41 etc. siehe auch die folgenden Versuche.

B. Wässerige Flüssigkeit

(von der oben untersuchten Ausätherung abgehoben).

Die saure Flüssigkeit wird mit Bicarbonat alkalisch gemacht und ausgeäthert.

B₁ Die alkalische Ausätherung

hinterlässt beim Abdunsten ein braunes, etwas verschmiertes Krystallgemisch, zur Hauptmenge bestehend aus bräunlichen, langen Nadeln. Eine Probe in Wasser gelöst, reduziert *Fehling'sche* Lösung und giebt auf Zusatz von Eisenchlorid deutlichen Nitrosobenzolgeruch. Eine andere Probe mit HCl und Natriumnitrat versetzt, kuppelt alkalische R Salzlösung, Reaktionen, die auf die Anwesenheit eines Hydroxylamins und vielleicht auch einer primären Aminbase (?) deuten.

Das gesamte braune Krystallgemisch wurde 2 mal mit je 5 ccm kaltem Wasser verrührt und das Ungelöste abfiltriert. Zum schwach trüben Filtrate wird etwas m Nitrobenzaldehyd in wenig Alkohol gelöst zugegeben und diese Mischung durchgeschüttelt. Dabei scheidet sich eine gelbliche Krystallmasse ab, die aus heissem Alkohol umkrystallisiert goldgelbe Nadeln bildet vom konstanten Schmelzpunkt 178—79°, da die analoge Verbindung von Metanitrobenzaldehyd und Phenylhydroxylamin bei 150° schmilzt, so musste die erhaltene Verbindung von 179° die Benzylidenverbindung eines anderen Hydroxylamins sein und lag die Vermutung nahe, dass hier ein Chlorhydroxylamin aus Nitrosobenzol und Salzsäure entstanden sei. Es wurde aus p Chlornitrobenzol durch Reduktion mit 5% Zinkamalgam und Aluminiumsulfat das betreffende Chlorhydroxylamin und daraus analog wie oben die Benzylidenverbindung hergestellt. Dieselbe erwies sich als in der That identisch mit dem aus Nitrosobenzol erhaltenen Produkte, wie durch genaue Prüfung ihres physikalischen Verhaltens, besonders ihres Schmelzpunktes konstatiert werden konnte. Im selben Bade erhitzt, schmelzen die auf verschiedenem Wege erhaltenen Produkte

genau bei 179,5. Auch lässt sich in dem aus dem Nitrosobenzol stammenden Produkte Chlor exakt nachweisen.

In dem vom Chlorphenylhydroxylaminfiltrate zurückbleibenden, schmierigen Teile konnten durch Ausziehen mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser noch Spuren von einer primären Base durch die Diazo^oreaktion nachgewiesen werden, möglich ist auch, dass die Schmiere noch etwas p Amidophenol enthält, doch sind jedenfalls die Mengen dieser Körper hier so gering, dass ein exakter Nachweis nicht möglich war.

Fasst man die Resultate zusammen, so ergibt sich, dass bei der Zersetzung von Nitrosobenzol mit conc. wässriger Salzsäure entstehen:

1. Zwei verschiedene Dichlorazoxybenzole vom Schmelzpunkt 147° respektive 159,5°.
2. Dichloranilin.
3. p Chlorphenylhydroxylamin.
4. Spuren von Amidophenol und vielleicht etwas Monochloranilin.

Verhalten von gasförmiger HCl gegen Nitrosobenzol in Benzollösung.

10 gr Nitrosobenzol werden in 700 cbcm Benzol zur Lösung gebracht und unter guter Wasserkühlung in diese Lösung gasförmige, trockene Salzsäure eingeleitet. Es tritt sofort Farbumschlag über Rotbraun in Braunschwarz ein. Die Flüssigkeit wird trübe, und nach einiger Zeit (1½ Stunden) bildet sich ein dicker Niederschlag: eine Probe desselben wurde abfiltriert: derselbe riecht noch stark nach Nitrosobenzol. Sein wässriger Auszug reduziert Fehling'sche Lösung und lässt auf Zusatz von Eisenchlorid deutlichen Nitroso-geruch erkennen. Ein Tropfen Natronlauge ruft im filtrierten Auszuge eine deutliche Ausscheidung von öligen Nitrobenzol-Tröpfchen hervor, so dass also an dem Vorhandensein eines Phenylhydroxylamins nicht mehr zu zweifeln war. Da noch

nicht alles Nitrosobenzol in der untersuchten Niederschlagsprobe zersetzt war, wurde der Niederschlag wieder in das ursprüngliche Benzol gegeben und mit der Salzsäureeinleitung fortgeföhren, bis nach 1½ stündigem Einleiten kein unzersetztes Nitrosobenzol mehr zu bemerken war. Der nunmehr braunschwarze Niederschlag wurde von der braunen Benzolmutterlauge durch Filtration getrennt. Die Benzolmutterlauge hinterlässt eingedunstet eine kleine Menge Rückstand, die mit dem ersten Niederschlag vereinigt wurde. Die gesamten Rückstände wurden mit heisser, verdünnter Salzsäure ausgezogen und der hierbei bleibende Rückstand und das Filtrat getrennt untersucht.

A. Untersuchung des Filtrates.

Dasselbe wurde sauer, wie es war, ausgeäthert ¹⁾.

Aus dem sauren Äther hinterbleibt eine kleine Menge eines krystallinischen Rückstandes, der diazotiert R Salz kuppelt und in organischen Solventien leicht löslich ist. Mit Petroläther und Tierkohle umkrystallisiert, bildet er lange, fast farblose Nadeln, die bei 62° konstant schmelzen. Aus viel heissem Wasser krystallisiert der Körper in schönen, langen Nadeln, Eigenschaften, die ihm als Dichloranilin genügend charakterisieren.

Der wässerige Rückstand der untersuchten, sauren Ausätherung wurde alkalisch gemacht und zur Gewinnung der Basen dann ebenfalls ausgeäthert.

2. Alkalische Ausätherung. Dieselbe enthält geringe Spuren einer Base, die ebenfalls R Salz nach dem Diazotieren kuppelt; der Schmelzpunkt derselben liegt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 69—70°. Da Monochloranilin bei 72° schmilzt, ist vielleicht die vorliegende

¹⁾ Dichloranilin geht als schwache Base auch aus salzsaurer Lösung in Äther, wovon ich mich überzeugte. Ein vergleichsweise hergestelltes Dichloranilin wurde mit dem aus Nitrosobenzol erhaltenen genau verglichen, und lässt dieser Vergleich an der Identität beider Produkte keinen Zweifel.

Base als solches anzusprechen. Die geringe Menge derselben erlaubte leider keine sichere Identifizierung durch Analyse.

In den wässrigen Rückstand von der alkalischen Ausätherung wurde Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet und dann die Flüssigkeit ausgeäthert.

3. Ausätherung nach dem nochmaligen Einleiten von Kohlensäure. Der Äther hinterlässt eine braunviolette, schmierige Masse, die mit heissem Wasser und Tierkohle ausgekocht wurde. Im Filtrate ist deutlich ein p Amidophenol nachweisbar, denn:

α. Die Lösung wird beim Schütteln mit Natriumcarbonatlösung an der Luft blau,

β. mit alkalischer Naphthollösung ebenfalls blau, auf Zusatz von etwas Ferricyankali tiefblau bis blauschwarz,

γ. mit salzsaurem Dimethylanilin und Eisenchlorid tritt eine blau-grüne Färbung ein,

δ. mit Dichromat oxydiert tritt Chinongeruch auf.

B. Untersuchung des blauen Rückstandes.

Der sehr schmierige Rückstand von dem salzsauren Auszug wurde mit Petroläther und Kohle erschöpfend extrahiert. Aus dem Petroläther krystallisiert beim Erkalten wieder ein Dichlorazoxybenzol in hellgelblichen wolligen Nadeln. Roh zeigt es den Schmelzpunkt 137—138°. Durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus Eisessig, Ligroin und Alkohol stellte sich der Schmelzpunkt schliesslich konstant bei 143—144° ein¹⁾.

Mit demselben Erfolge wie bei letzterem Versuche wurde auch die

Einwirkung von Salzsäuregas auf Nitrosobenzol in Chloroformlösung

studiert. Das Dichlorazoxybenzol zeigte dabei nach häufigem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 139—140. Die anderen Nebenprodukte finden sich auch hier, und zwar Dichloranilin, ein

¹⁾ Bei einem zweiten analogen Benzolversuch stellte sich der Schmelzpunkt der Rohsubstanz gleich auf 152 und war nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol konstant bei 154°.

p Amidophenol und auch Monochloranilin; letzteres konnte hier in etwas grösserer Menge erhalten werden, so dass die Base mehrmals umkrystallisiert werden konnte und dabei schliesslich den fast konstanten Schmelzpunkt 70,5 bis 71° zeigte.

H Cl - Einwirkung auf C_6H_5NO in alkoholischer Lösung.

Ziemlich glatt und fast ohne Bildung von Schmierem verläuft die Umlagerung des Nitrosobenzols, wenn man in seine alkoholische Lösung Salzsäuregas einleitet. Dabei entsteht bald eine Fällung von fast reinem Dichlorazoxybenzol. Dasselbe abfiltriert, war nach zweimaligem Umkrystallisieren rein und zeigte wieder eine andere Schmelzpunktziffer, nämlich konstant 150,5. Auch dieses Produkt wurde analysiert.

N Bestimmung:

Subst. 0,0908 T 19° = B. 722 mm N = 9,07 = 10,88% N.
berechnet für $C_{12}H_8N_2OCl$ 10,48% „

Cl Bestimmung:

0,0860 gaben 0,0926 Ag Cl = 27,16% Cl

für $C_{12}H_8N_2OCl_2$ berechnet Cl 26,59% Cl

Eine Molekulgewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege ergab die Werte 231, 236, 233

für $C_{12}H_8Cl_2N_2O$ berechnet 267.

In dem Filtrate von der freiwilligen Dichlorazoxybenzolausscheidung finden sich noch grössere Mengen desselben Körpers gelöst, dieselben scheiden sich beim Eindunsten der salzsauren, alkoholischen Mutterlauge in schön ausgebildeten Krystallen ab.

Diese beim Eindunsten der alkoholischen Mutterlauge erhaltenen Mengen Dichlorazoxybenzol schmelzen mehrmals umkrystallisiert, genau wie das freiwillig sich ausscheidende Produkt bei 150,5.

Aus der Mutterlauge von diesem Produkt von 150,5° scheidet sich nun beim Eindunsten ein nur hier beobachteter Körper ab, welcher in gelblich weissen, glänzenden Blättchen

(nicht in Nadeln wie das Dichlorazoxybenzol) krystallisiert und einmal aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 63° zeigt nicht konstant). Diese Substanz löst sich auch sehr leicht in kaltem Petroläther und Aceton und unterscheidet sich dadurch scharf vom Dichlorazoxykörper. Das Produkt scheint keine Base zu sein, denn Salzsäure nimmt es nicht auf, auch zeigt dasselbe auf Zusatz von saurer Nitritlösung und alkalischem R Salz keine Kupplungsfähigkeit.

Die sonstigen Nebenprodukte bei der Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosobenzol, p Amidophenol und Dichloranilin wurden auch bei diesen Reaktionsbedingungen, wenn auch in geringerer Menge, nachgewiesen; Dichloranilin konnte noch in Substanz isoliert werden; das p Amidophenol war nur in sehr geringer Menge durch entsprechende Reaktionen zu konstatieren.

Die Aufarbeitung der Mutterlaugen des Dichlorazoxybenzols, und die Trennung der einzelnen Nebenprodukte geschah in analoger Weise, wie oben bei der Einwirkung von HCl auf eine Benzollösung des Nitrosobenzols ausführlich beschrieben wurde.

Verhalten von gasförmiger Bromwasserstoffsäure gegen alkoholische Nitrosobenzollösung.

In eine Lösung von 10 gr Nitrosobenzol in 2 Liter 96% Alkohols wurde bis zur vollkommenen Sättigung gasförmige reine Bromwasserstoffsäure ¹⁾ eingeleitet, während die Nitrosolösung mit Eis energisch gekühlt wurde. Allmählich tritt in der Flüssigkeit ein Farbwechsel ein. Die Farbe der

¹⁾ Die reine gasförmige Bromwasserstoffsäure wurde folgendermassen erhalten. Durch einen Kolben, der vielleicht 2 ccm hoch mit Brom beschickt war, wurde reiner trockner Wasserstoff geleitet, und die Temperatur desselben auf dem Wasserbade auf konstant 40° (mittelst Thermoregulator) gehalten. In einen seitlichen Ansatz des Kolbenhalses ist ein Stück Verbrennungsrohr eingesetzt, welches circa 12 cm vom Kolben entfernt sich an einer Stelle etwas verengt. Dort liegt ein Platinconus, der siebartig durchbohrt ist, und dahinter eine kleine

Lösung wird allmählich tief rotbraun. Nach vollkommener Sättigung der Flüssigkeit mit H Br wurden circa 100 cbcm Wasser zugegeben und die beginnende Krystallausscheidung über Nacht sich absetzen lassen. Die dann abgesaugten Krystalle sind von hellcitronengelber Farbe und nadelförmiger Gestalt. Die Mutterlauge (II) und die Krystallabscheidung (I) wurden getrennt untersucht.

Die Krystallnadeln I

von hellcitronengelber Farbe lösen sich leicht in heissem Äther, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in heissem Alkohol, Petroläther, in kaltem Alkohol, kaltem Petroläther sind sie nur sehr wenig löslich. Aus siedendem Alkohol ¹⁾ mehrmals umkrystallisiert, bildet der Körper feine, hellschwefelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 168,5 bis 169,5°.

Eine Brombestimmung ergab

aus 0,1677 Substanz Ag Br. = 0,1780 = gef. Br 45,14 %, für $C_6H_4Br-N-N-C_6H_4Br$ berechnet Br = 44,94 %.



Die Krystalle sind also, wie erwartet, ein Diparadibromazoxybenzol ²⁾.

Die Mutterlauge (II)

von rotbrauner Farbe, wurde zuerst durch Destillation von Alkohol befreit und der Destillationsrückstand in offener Schale über der Flamme eingedunstet. Zum Schlusse dieser Operation entweicht reichlich Bromwasserstoff. Nach dem

Menge Platinasbest. Diese Stelle der Röhre wird schwach erwärmt, am besten mit einem kleinen Bunsenflämmchen, und tritt dann hier die Vereinigung des durchgeleiteten Wasserstoffes mit den Bromdämpfen (oft unter Feuerscheinung) ein. Die entstandenen Dämpfe von Bromwasserstoff leitet man zuerst durch eine gekühlte leere Waschflasche und sodann durch eine Waschflasche, die mit Chloroform beschickt und mit Eis gekühlt wurde. Auf diese Weise gelingt es, bei richtiger Regelung der Wasserstoffzuleitung, einen kontinuierlichen völlig bromfreien Strom von Bromwasserstoff zu erhalten.

¹⁾ Aus Chloroform lange spiessige, derbe gelbe Nadeln.

²⁾ vergl. theoretischen Teil.

Erkalten besteht der Rückstand aus einem schmierigen blaugrauen Krystallgemenge. Zu demselben wurde etwas Salzsäure und Wasser zugegeben, und das Gemisch erschöpfend ausgeäthert. (Ausätherung a.) Der wässrige Rückstand hiervon wurde alkalisiert und dann wiederum ausgeäthert. (Ausätherung b.) In den wässrigen Rückstand hiervon wurde denn noch Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, und die Flüssigkeit nochmals mit Äther erschöpft. (Ausätherung c.)

Die drei Ausätherungen wurden getrennt, und zwar genau, wie es bei der Einwirkung von $H\ Cl$ auf Nitrosobenzollösung beschrieben ¹⁾, weiter verarbeitet. Das Resultat war:

Ausätherung a (sauer)

enthielt neben einer geringen Menge des Dibromazoxybenzols, Dibromanilin vom S. P. 79—80°. Letzteres wurde ausser durch den charakteristischen Schmelzpunkt, auch durch sein chemisches Verhalten, und seine Krystallisirbarkeit aus viel Wasser gekennzeichnet, so dass, unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Analogiegründen, an der Identität des erhaltenen Produktes mit Dibromanilin nicht wohl gezweifelt werden kann.

Ausätherung b (rotblau)

enthält geringe Mengen einer kuppelnden in Wasser unlöslichen Base (vielleicht ein Monobromanilin) neben Spuren von Dibromanilin.

Ausätherung c (tiefrot)

enthielt neben etwas Farbstoff Spuren eines p Amidophenols; nachgewiesen wurde dasselbe durch das Verhalten des wässrigen Auszuges des Rückstandes gegen Eisenchlorid und alk. Naphthollösung.

¹⁾ siehe vorher.

